

0,01% verloren hatte. Das Pepsin ist als ein die Verdauung beförderndes Mittel vorgeschlagen und bereits mit Erfolg angewendet worden.

**Speichelstoff** wird derjenige Bestandtheil des durch eigene Drüsen in die Mundhöhle gebrachten Speichels genannt, welcher nach dem Eintrocknen desselben (wo ungefähr 1% bleibt) bei der Behandlung mit Alkohol zurückbleibt, und durch Lösen des Rückstandes im Wasser, Filtriren und Verdampfen isolirt wird. Er ist farblos und löst sich leicht in Wasser zu einer schleimigen klaren Flüssigkeit, die beim Kochen nicht getrübt und durch Galläpfelinfusion, Quecksilberchlorid, Bleiessig und Mineralsäuren nicht gefällt wird; Alkohol schlägt den aufgelösten Speichelstoff nieder. In Verührung mit kaltem Wasser wird der Speichelstoff zuerst weiß, undurchsichtig und schleimig, und hinterläßt nach der Auflösung einen undurchsichtigen weißen Schleim, der in Wasser ganz unlöslich und durch Essigsäure und Mineralsäuren zum Gerinnen gebracht wird. Der Speichel giebt nach Treviranus mit Eisenorydsalzen eine tief dunkelrothe Flüssigkeit und scheint ein Schwefelcyanmetall zu enthalten.

## Sechste Abtheilung.

Von den wichtigsten Zeretzungsprodukten organischer Körper.

### Alcohol.

Alcohol vini, Spiritus vini, Alkohol, Weingeist, Aethylorydhydrat. Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov. austriac., saxon. et badens., Disp. hamburg.

**Bildung, Geschichte und Allgemeines.** Der Weingeist bildet sich bei der eigenthümlichen Zeretzung der Zuckarten durch die Gährung, bei langer Verührung von Aether und Wasser und augenblicklich, wenn diese im Momente ihres Freiwerdens mit einander in Verührung kommen, wie beim Erhitzen der sauren Aethyloryde mit Wasser, bei der Zeretzung der neutralen Aethylorydsalze und der Verbindungen des Aethyls mit den Salzeugern durch die Alkalihydrate und bei der Destillation der Aethyloryddoppelsalze mit Kalk in niederer Temperatur. Reichenbach will ihn auch in dem Holz saftreicher Gewächse aufgefunden haben. — Der Weingeist ist der brennbare, belebend und berauschend wirkende Bestandtheil aller gegohrenen Flüssigkeiten und namentlich des Weins, woher sein Name rührt. In den gegohrenen Flüssigkeiten ist er mit mehr oder minder großen Mengen Wasser vermischt und enthält verschiedene feste und flüssige Körper gelöst. Die Abscheidung des Weingeistes aus dem Wein durch Destillation, welche Operation früher das Weinbrennen und das Produkt gebrannter Wein, später in Branntwein umgeändert, benannt wurde, scheint schon im 11ten Jahrhundert den Arabern bekannt gewesen zu sein, wenn sie auch nicht selbst von denselben eingeführt worden ist. Die erste Erwähnung von der Destillation des Weines machte Albucasis, ein arabischer zu Cordova im Jahr 1122 verstorbenen Arzt, und die arabischen Aerzte seiner Zeit benutzten das

Destillat wegen seiner erregenden Kraft als Heilmittel. Eine gleiche Anwendung fand der Weingeist in Europa, als er hier durch die Schriften der Araber bekannt wurde, und Thaddäus, ein florentiner Arzt, und Professor in Bologna, rühmte seine Kräfte sehr und verwendete ihn zur Bereitung geistiger Heilmittel, so daß er später in den Apotheken eingeführt wurde. Raymond Lull rühmte die Kräfte des Weindestillates noch mehr, nannte ihn Quintessenz oder Mercurius vegetabilis aqua vitae ardens, und sagte von ihm, daß er der letzte Trost des menschlichen Körpers sei (leider in unseren Zeiten in anderer Beziehung sehr wahr!). Er wußte schon den Weingeist nicht allein durch wiederholte Rectificationen, sondern auch durch Behandlung mit Pottasche zu concentriren, und bediente sich zuerst zur Bezeichnung des stärksten auf diese Weise zu bereitenden Weingeistes des Wortes Alkohol, aus dem Arabischen stammend und das Feinste bedeutend, eine Bezeichnung, die sich nicht allein für den Weingeist bis auf unsere Zeit erhalten hat, sondern auch für viele andere Heilmittel, welche durch gehörige Behandlung zum Gebrauch vorbereitet oder verfeinert werden, in Anwendung kam. Lull kannte bereits die Eigenschaft des Weingeistes, beim Abbrennen über Leinwand oder andere brennbare Körper dieselben anzuzünden, und wendete ihn zur Ausziehung gewürzhafter oder stark riechender Pflanzenstoffe an. Im Anfang des 14ten Jahrhunderts wurde die Bereitung des Weingeistes nur von einzelnen Chemikern als Geheimniß betrieben, doch schon in der Mitte desselben Jahrhunderts scheint er allgemeiner bereitet und benützt worden zu sein, indem er schon in einer Sammlung Frankfurter Gesetze vom Jahr 1360 aufgeführt wird, und der Brantwein nach Tassoni von den Modenesern im Großen aus Wein bereitet und nach den nördlichen Ländern verführt wurde; von den Modenesern lernten die Venetianer die Bereitung und den Handel desselben. Die Gewinnung des Weingeistes aus anderen Substanzen kannte man auch bald; bereits 1493 wurde die Weinhefe und später auch die Bierhefe hierzu benützt; Basilius Valentinus wußte ihn aus Bier und anderen gegohrenen Getreideauszügen zu bereiten, und den Brantwein nicht allein durch Destillation, sondern auch durch Behandlung mit geglühtem Weinstein Salz zu verstärken; Libav kannte 1595 die Kunst, ihn durch Gährung und Destillation von Buchnüssen, Wacholder- und anderen Beeren und zur selbigen Zeit wußte man ihn auch aus Kirschen, Ephen und anderen Beeren zu bereiten; Glauber führt schon 1648 an, daß der Brantwein aus Malz, Hefen, allen Obstarten und Beerenfrüchten gewonnen werden könne, und im 18ten Jahrhundert fing man an, sich zur Bereitung desselben der Kartoffeln, nachdem deren Stärkmehl durch den Maischprozeß in Traubenzucker verwandelt worden und die Masse ausgegohren ist, zu bedienen.

Die Reinigung des Weingeistes, d. h. das Verfahren, denselben möglichst von Wasser zu befreien, bestand bis ins Jahr 1796 darin, ihn nach der ursprünglich Lull'schen Methode zu wiederholten Malen mit scharf getrocknetem Weinstein Salz (Sal Tartari) zu schütteln oder darüber abzudestilliren; das Destillat, Spiritus vini tartarisatus s. alcalisatus genannt und als solcher noch von der Pharm. wirt. aufgenommen, wurde für den stärksten Weingeist gehalten. Lowig zeigte aber in diesem Jahr, daß der so concentrirte Weingeist, welcher ein spec. Gewicht von 0,815 haben konnte, noch 9% Wasser enthalte, und von diesem durch Rectification über geglühete Pottasche befreit und auf das spec. Gewicht von 0,791 gebracht werden könne. Im Jahr 1797 machte Richter zuerst von dem

geschmolzenen salzsauren Kalk behufs der Entwässerung des Weingeistes Anwendung. Früher oder später waren noch andere Substanzen hierzu vorgeschlagen worden, wie schon von Borchave das scharf getrocknete Kochsalz angewendet wurde; aber nach Dubuc sind die salzigen Mittel zur Entwässerung des Weingeistes nicht praktisch, indem ein Theil desselben verändert und als flüchtiger Körper mit übergeführt wird; Trommsdorff konnte zwar diese Angaben nicht bestätigen, doch will Hensmann bei Anwendung der salzigen Substanzen und selbst bei der von salzsaurem oder reinem Kalk, der ebenfalls als Entwässerungsmittel vorgeschlagen worden, immer eine theilweise Färbung des Weingeistes beobachtet haben. Eine durch die Capillarität bedingte Entwässerung des Weingeistes wurde zuerst von Sömmerring beobachtet und diese Beobachtung sogleich praktisch ausgeführt; dieser Naturforscher fand nämlich, daß der Weingeist, welcher zur Aufbewahrung seiner anatomischen Präparate diente, in den Gefäßen, welche mit thierischer Blase verbunden waren, stärker, in denen aber, welche mit Caoutchouc verschlossen waren, schwächer wurde; durch weitere Versuche überzeugte er sich, daß die thierische Blase, deren natürliche Function das Filtriren wässeriger Flüssigkeiten ist, das Wasser mit größerer Kraft als den Weingeist, das Caoutchouc aber mit größerer Kraft den Weingeist als das Wasser aufsaugt. Um diese Capillarität der thierischen Blase gegen Wasser zu erhöhen, muß diese von allem Fett befreit und mit einer Hausenblasenlösung überzogen sein, zu welchem Zweck in die Oeffnung der vom Fett gereinigten Kalbs- oder Rindsblase eine passende, kurzhalbige gläserne Röhre, welche an beiden Seiten offen ist (z. B. ein abgesprengtes Pyrodelocglas) durch Umschnürung befestigt und in die Mündung mittels eines durchlöcheren Korkes ein Hahn angebracht, dann die Blase aufgeblasen, der Hahn verschlossen und jene mehrere Male mit der Hausenblasenlösung überzogen wird. Nach dem Trocknen entfernt man den Hahn, füllt die Blase mit dem zu entwässernden Weingeist an, der aber zu diesem Zweck durch mehrmalige Rectificationen gehörig concentrirt sein muß, und hängt sie nun an einem mäßig warmen und trocknen Ort, z. B. im Winter in der Nähe eines geheizten Ofens, wo die Temperatur zwischen 25 und 32° C. ist, auf. Die Verdunstung des Wassers durch die thierische Blase geht hier rasch von statten, ist aber um so langsamer, je concentrirter der Weingeist wird. Ist alles Wasser entfernt, so verdunstet aber auch der Weingeist, weshalb es gut ist, an der äußeren Seite der Blase Striche zu machen, um aus der stattgefundenen Verminderung die Entfernung des Wassers beobachten zu können, dessen Menge natürlich je nach der Stärke des Weingeistes verschieden ist. Die Entfernung des Wassers kann auch noch dadurch erkannt werden, daß sich die Blase, welche während des ganzen Verdunstungsprocesses des Wassers und besonders im Anfang desselben kälter ist als die umgebende Luft, nicht mehr kühl anföhlt. Der so entwässerte Weingeist hat durch die thierische Blase eine etwas gelbliche Farbe angenommen, wovon er durch Rectification befreit werden muß. Geiger, Planava, Gruner, Dulk, Uterhank, Meurer und Bley fanden aber, daß die Entwässerung des Weingeistes auf diese Weise nicht vollständig sei, und er immer noch 3 bis 5% Wasser zurückhalte; Zahn will sogar gefunden haben, daß Weingeist, welcher 6 Wochen lang in einer ungeheizten Stube im Sommer aufgehängt war, schwächer geworden sei. Wahrscheinlich war diese Erscheinung dadurch bedingt, daß die umgebende Luft mit Feuchtigkeit geschwängert war, in welchem Falle der Weingeist durch

die Blase hindurch das Wasser anzieht. Es mag daher nach J. W. Döbereiner's Vorschlag zweckmäßig sein, die mit Weingeist angefüllten Blasen in einem Fasse aufzuhängen, dessen Boden mit gebranntem Kalk bedeckt ist; dieser entzieht der Luft alle Feuchtigkeit, welche durch die Verdunstung aus dem Weingeist erfolgt und immer wieder von dem Kalk angezogen wird, bis dieser zerfallen und in ein Hydrat verwandelt worden ist.

Die Reinigung des Weingeistes von riechenden Stoffen ist ebenfalls erst Lowiz vollständig gelungen, obgleich schon Glauber fand, daß der Geruch von einem ätherischen Oel herrühre, was Körte im Jahr 1811 bestätigte, und diesen Stoff Fuselöl, von der Bezeichnung Fusel für schlechtere Branntweinsorten, benannte; dieses ist in den verschiedenen Branntweinarten verschieden, worüber unten ein Mehreres. — Lowiz wandte zuerst das Kohlenpulver zur Entfernung des Geruches des Branntweins an; die Reinigungsmethode ist bis auf unsere Tage wesentlich die Lowiz'sche geblieben und andere Vorschläge, wie z. B. der J. W. Döbereiner's im Jahr 1806, Chlorkalk zur Reinigung des Branntweins oder Weingeistes anzuwenden, konnten dieselbe nicht verdrängen, indem sie theils nicht praktisch waren, theils, wie bei Anwendung des Chlorkalks, andere Zersetzungsprodukte in den Weingeist übergeführt werden.

Die specifischen Gewichte des Weingeistes in seinen verschiedenen Verdünnungen mit Wasser wurden von Lowiz, Bladgen und Gilbin, Richter, Tralles, Meißner u. A. bestimmt. Von den darüber ausgearbeiteten Tabellen geben wir hier die gebräuchlichsten.

Tabelle nach Tralles bei + 15,56° C. und Wasser von + 4° C. = 10,000.

Eine Mischung		Eine Mischung		Eine Mischung	
enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =	enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =	enthaltend auf 100 Maas an Alkohol.	hat ein specifisches Gewicht =
1	9,996	35	9,583	68	8,941
2	9,961	36	9,570	69	8,917
3	9,947	37	9,556	70	8,892
4	9,933	38	9,541	71	8,867
5	9,919	39	9,526	72	8,842
6	9,906	40	9,510	73	8,817
7	9,893	41	9,494	74	8,791
8	9,881	42	9,478	75	8,765
9	9,869	43	9,461	76	8,739
10	9,857	44	9,444	77	8,712
11	9,845	45	9,427	78	8,685
12	9,834	46	9,409	79	8,658
13	9,823	47	9,391	80	8,631
14	9,812	48	9,373	81	8,603
15	9,802	49	9,354	82	8,575
16	9,791	50	9,335	83	8,547
17	9,781	51	9,315	84	8,518
18	9,771	52	9,295	85	8,488

Eine Mischung		Eine Mischung		Eine Mischung	
enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =	enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =	enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =
19	9,761	53	9,275	86	8,458
20	9,751	54	9,254	87	8,428
21	9,741	55	9,234	88	8,397
22	9,731	56	9,213	89	8,365
23	9,720	57	9,192	90	8,332
24	9,710	58	9,170	91	8,299
25	9,700	59	9,148	92	8,265
26	9,689	60	9,126	93	8,230
27	9,679	61	9,104	94	8,194
28	9,668	62	9,082	95	8,157
29	9,657	63	9,059	96	8,118
30	9,646	64	9,036	97	8,077
31	9,634	65	9,013	98	8,034
32	9,622	66	8,989	99	7,988
33	9,609	67	8,965	100	7,939
34	9,596				

Tabelle nach Meißner, die Mischungen nach Procenten des Gewichtes.

Gewichtstheile		Specifisches Gewicht bei 17,5° C.	Gewichtstheile		Specifisches Gewicht bei + 17,5° C.
Alkohols	Wassers		Alkohols	Wassers	
1,00	—	0,7932	0,49	0,51	0,9196
0,99	0,01	0,7960	0,48	0,52	0,9219
0,98	0,02	0,7988	0,47	0,53	0,9242
0,97	0,03	0,8016	0,46	0,54	0,9264
0,96	0,04	0,8045	0,45	0,55	0,9286
0,95	0,05	0,8074	0,44	0,56	0,9308
0,94	0,06	0,8104	0,43	0,57	0,9329
0,93	0,07	0,8135	0,42	0,58	0,9350
0,92	0,08	0,8166	0,41	0,59	0,9371
0,91	0,09	0,8196	0,40	0,60	0,9391
0,90	0,10	0,8225	0,39	0,61	0,9410
0,89	0,11	0,8252	0,38	0,62	0,9429
0,88	0,12	0,8279	0,37	0,63	0,9448
0,87	0,13	0,8304	0,36	0,64	0,9467
0,86	0,14	0,8329	0,35	0,65	0,9486
0,85	0,15	0,8353	0,34	0,66	0,9505
0,84	0,16	0,8376	0,33	0,67	0,9524
0,83	0,17	0,8399	0,32	0,68	0,9543
0,82	0,18	0,8422	0,31	0,69	0,9561
0,81	0,19	0,8446	0,30	0,70	0,9578
0,80	0,20	0,8470	0,29	0,71	0,9594
0,79	0,21	0,8494	0,28	0,72	0,9608

Gewichtstheile		Specifisches Gewicht bei 17,5° C.	Gewichtstheile		Specifisches Gewicht bei + 17,5° C.
Alkohols	Wassers		Alkohols	Wassers	
0,78	0,22	0,8519	0,27	0,73	0,9621
0,77	0,23	0,8543	0,26	0,74	0,9634
0,76	0,24	0,8567	0,25	0,75	0,9647
0,75	0,25	0,8590	0,24	0,76	0,9660
0,74	0,26	0,8613	0,23	0,77	0,9673
0,73	0,27	0,8635	0,22	0,78	0,9686
0,72	0,28	0,8657	0,21	0,79	0,9699
0,71	0,29	0,8680	0,20	0,80	0,9712
0,70	0,30	0,8704	0,19	0,81	0,9725
0,69	0,31	0,8729	0,18	0,82	0,9738
0,68	0,32	0,8755	0,17	0,83	0,9751
0,67	0,33	0,8781	0,16	0,84	0,9763
0,66	0,34	0,8806	0,15	0,85	0,9775
0,65	0,35	0,8831	0,14	0,86	0,9786
0,64	0,36	0,8855	0,13	0,87	0,9796
0,63	0,37	0,8879	0,12	0,88	0,9806
0,62	0,38	0,8902	0,11	0,89	0,9817
0,61	0,39	0,8925	0,10	0,90	0,9830
0,60	0,40	0,8948	0,09	0,91	0,9844
0,59	0,41	0,8971	0,08	0,92	0,9860
0,58	0,42	0,8994	0,07	0,93	0,9878
0,57	0,43	0,9016	0,06	0,94	0,9897
0,56	0,44	0,9038	0,05	0,95	0,9914
0,55	0,45	0,9060	0,04	0,96	0,9931
0,54	0,46	0,9082	0,03	0,97	0,9948
0,53	0,47	0,9104	0,02	0,98	0,9965
0,52	0,48	0,9127	0,01	0,99	0,9982
0,51	0,49	0,9150	—	1,00	1,0000
0,50	0,50	0,9173			

Tabelle nach Meißner, die Mischungen nach Procenten des Volumens.

Volumentheile		Specifisches Gewicht bei 17,5° C.	Volumentheile		Specifisches Gewicht bei + 17,5° C.
Alkohols	Wassers		Alkohols	Wassers	
1,00	—	0,7932	0,49	0,51	0,9196
0,99	0,01	0,7969	0,48	0,52	0,9219
0,98	0,02	0,8006	0,47	0,53	0,9242
0,97	0,03	0,8016	0,46	0,54	0,9264
0,96	0,04	0,8045	0,45	0,55	0,9286
0,95	0,05	0,8074	0,44	0,56	0,9308
0,94	0,06	0,8104	0,43	0,57	0,9328
0,93	0,07	0,8135	0,42	0,58	0,9350
0,92	0,08	0,8166	0,41	0,59	0,9371
0,91	0,09	0,8196	0,40	0,60	0,9391
0,90	0,10	0,8225	0,39	0,61	0,9410
0,89	0,11	0,8252	0,38	0,62	0,9429

Volumentheile		Specifisches Gewicht bei 17,5° C.	Volumentheile		Specifisches Gewicht bei + 17,5° C.
Alkohols	Wassers		Alkohols	Wassers	
0,88	0,12	0,8279	0,37	0,63	0,9448
0,87	0,13	0,8304	0,36	0,64	0,9467
0,86	0,14	0,8329	0,35	0,65	0,9486
0,85	0,15	0,8353	0,34	0,66	0,9505
0,84	0,16	0,8376	0,33	0,67	0,9525
0,83	0,17	0,8399	0,32	0,68	0,9543
0,82	0,18	0,8422	0,31	0,79	0,9561
0,81	0,19	0,8446	0,30	0,70	0,9578
0,80	0,20	0,8470	0,29	0,71	0,9594
0,79	0,21	0,8494	0,28	0,72	0,9608
0,78	0,22	0,8519	0,27	0,73	0,9621
0,77	0,23	0,8543	0,26	0,74	0,9634
0,76	0,24	0,8567	0,25	0,75	0,9647
0,75	0,25	0,8590	0,24	0,76	0,9660
0,74	0,26	0,8613	0,23	0,77	0,9673
0,73	0,27	0,8635	0,22	0,78	0,9686
0,72	0,28	0,8657	0,21	0,79	0,9699
0,71	0,29	0,8680	0,20	0,80	0,9712
0,70	0,30	0,8704	0,19	0,81	0,9725
0,69	0,31	0,8729	0,18	0,82	0,9738
0,68	0,32	0,8755	0,17	0,83	0,9751
0,67	0,33	0,8781	0,16	0,84	0,9763
0,66	0,34	0,8806	0,15	0,85	0,9775
0,65	0,35	0,8831	0,14	0,86	0,9786
0,64	0,36	0,8855	0,13	0,87	0,9796
0,63	0,37	0,8879	0,12	0,88	0,9806
0,62	0,38	0,8902	0,11	0,89	0,9817
0,61	0,39	0,8925	0,10	0,90	0,9830
0,60	0,40	0,8948	0,09	0,91	0,9844
0,59	0,41	0,8971	0,08	0,92	0,9860
0,58	0,42	0,8992	0,07	0,93	0,9878
0,57	0,43	0,9016	0,06	0,94	0,9896
0,56	0,44	0,9038	0,05	0,95	0,9914
0,55	0,45	0,9060	0,04	0,96	0,9931
0,54	0,46	0,9082	0,03	0,97	0,9948
0,53	0,47	0,9104	0,02	0,98	0,9965
0,52	0,48	0,9127	0,01	0,99	0,9982
0,51	0,49	0,9150		1,00	1,0000
0,50	0,50	0,9173			

Vergleichende Tabelle zwischen dem Beaumé'schen und Beck'schen  
 Kräometer mit der Richter'schen Weingeistwage (nach den Gewichts-  
 procenten der Meißner'schen Tabelle construirt) und dem  
 specifischen Gewicht.

Kräometer		Weingeist- wage	Specifi- sches Ge- wicht	Kräometer		Weingeist- wage	Specifi- sches Ge- wicht
Beaumé	Beck			Beaumé	Beck		
46 <sup>o</sup>	44 <sup>o</sup>	100 <sup>o</sup>	0,793	23 <sup>o</sup>	—	53 <sup>o</sup>	0,910
45	43	99	0,796	—	16 <sup>o</sup>	52	0,912
44	—	98	0,799	22	15	50	0,917
43	42	97	0,802	21	14	47	0,924
42	41	96	0,804	—	13	45	0,928
41	40	94	0,811	20	—	44	0,931
—	39	93	0,813	—	12	42	0,935
40	—	92	0,816	19	11	40	0,939
—	38	91	0,819	—	10	37	0,945
39	37	90	0,822	18	—	36	0,947
—	36	89	0,825	—	9	35	0,948
38	—	88	0,828	17	8	32	0,954
—	35	87	0,830	—	7	29	0,959
37	34	86	0,833	16	—	28	0,961
36	33	84	0,837	15	6	24	0,966
—	32	83	0,840	—	5	20	0,971
35	—	82	0,842	14	—	18	0,973
—	31	81	0,844	—	4	15	0,977
34	—	80	0,847	13	—	13	0,979
—	30	79	0,849	—	3	11	0,982
33	—	78	0,852	12	—	9	0,985
—	29	77	0,854	—	2	7	0,987
32	—	76	0,856	11	—	5	0,991
—	28	75	0,859	—	1	3	0,994
31	—	74	0,861	10	0	0	1,000
—	27	73	0,863				
30	26	71	0,868				
29	25	69	0,872				
—	24	68	0,875				
28	23	66	0,880				
27	22	64	0,885				
—	21	62	0,890				
26	—	61	0,892				
—	20	60	0,895				
25	—	59	0,897				
—	19	58	0,899				
24	18	56	0,903				
—	17	54	0,908				

Vergleichende Tabelle der verschiedenen im Handel gebräuchlichen Gradmesser mit der englischen Procentwage bei + 16° C. (von einem Kaufmann ohne Angabe der Quellen erhalten. Fr. Obr.).

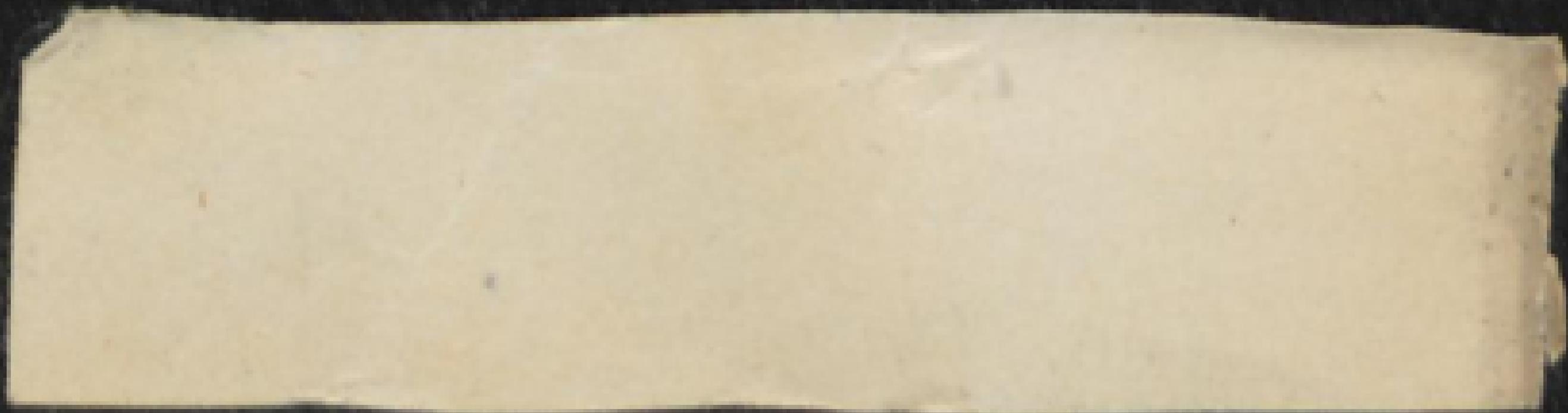
Gradwage	Gradwage	Sollanzahl	Gehtliche Zahl	Spezifische Gravität	Gravität in Stalles	Gravität in Stalles	Gravität in Stalles	Gravität in Stalles	Gravität in Stalles	Gravität in Stalles
50	25	14 <sup>6</sup> / <sub>8</sub>			85 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	73 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	23 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	21	10	
45	23 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	14 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>			83	69	22 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	19 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	
40	22	13 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>			80	65	21	18 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
35	20 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	13 <sup>2</sup> / <sub>8</sub>			77	62	20	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	
30	19	12 <sup>6</sup> / <sub>8</sub>			74	59	18 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9	
25	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	12 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>			71	56	17	15 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	8 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	
20	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>			68 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	53	16	14 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	8 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
15	15	11 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>			66	50	14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	13 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	8 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	
10	14	10 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>			63	47	13 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	12 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	8	
5	13	10 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>			60	44	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11	7 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	
0	12	9 <sup>6</sup> / <sub>8</sub>	22	43 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	57	42	11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	7 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
5	11	9 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	21	41	55	39	10	8 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	7 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	
10	10	8 <sup>6</sup> / <sub>8</sub>	20	38	52	36	9	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	7	
15	9	8 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	19	35 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	49	33	8	6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	6 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
20	8	7 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	18	33	46	30	7	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	
25	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	7 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	31	43 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	28	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4	6	
30	7	6 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	17	28	40	25	6	2 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	5 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	
35	6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	6 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	25	37	23	5	1 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>	5 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
40	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	6	16	22 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	34	21	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	3 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	

Tafel der Menge des Wassers, welche erforderlich ist, um Weingeist in schwächern zu verwandeln (aus dem neuen Hamburger Codex medicamentarius 1845).

100 Volumina Weingeist nach der Richter'schen Weingeistwage v.	900	850	800	750	700	650	600	550	500
850	6,55								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,35	7,64					
65	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	84,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	46,09	34,46	22,90	11,41
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,93	73,08	58,31	43,59
30	206,22	188,37	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,45
25	266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,58	226,98	202,43	175,96	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,25	233,64
10	804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,19	450,19	399,85

sind zu vermischen mit dem Volumen der in den Columnen angegebenen Zahl an Wasser, um zu erhalten einen Weingeist von

*Verbena concolor*



Vergleichende Tabelle der verschiedenen im Handel gebräuchlichen Gradmesser mit der englischen Procentwage bei + 16° C. (von einem Kaufmann ohne Angabe der Quellen erhalten. Fr. Obr.),

Englische Procentwage	Holländische Grad	Spanische Grads	Österreichische Grad	Preussische Grad	Frankfurter Grad	Verliner Grad	Sächsischer Grad	Stuttgarter Grad	Österreichische Grad	Holländische Grad
50	25	14 <sup>6</sup> / <sub>8</sub>	33 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	76	85 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	73 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	23 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	21	10	
45	23 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	14 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	32	73	83	69	22 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	19 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	
40	22	13 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	30 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	69	80	65	21	18 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
35	20 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	13 <sup>2</sup> / <sub>8</sub>	29 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	65	77	62	20	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	
30	19	12 <sup>6</sup> / <sub>8</sub>	28	62	74	59	18 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9	
25	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	12 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	27	59	71	56	17	15 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	8 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	
20	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>	26	55 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	68 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	53	16	14 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	8 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
15	15	11 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>	25	52 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	66	50	14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	13 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	8 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	
10	14	10 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>	24	49	63	47	13 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	12 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	8	
5	13	10 <sup>2</sup> / <sub>8</sub>	23	46	60	44	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11	7 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	
0	12	9 <sup>6</sup> / <sub>8</sub>	22	43 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	57	42	11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	7 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
5	11	9 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	21	41	55	39	10	8 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	7 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	
10	10	8 <sup>6</sup> / <sub>8</sub>	20	38	52	36	9	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	7	
15	9	8 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	19	35 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	49	33	8	6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	6 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
20	8	7 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	18	33	46	30	7	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	
25	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	7 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	31	43 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	28	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4	6	
30	7	6 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	17	28	40	25	6	2 <sup>7</sup> / <sub>8</sub>	5 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	
35	6 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	6 <sup>3</sup> / <sub>8</sub>	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	25	37	23	5	1 <sup>5</sup> / <sub>8</sub>	5 <sup>2</sup> / <sub>4</sub>	
40	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	6	16	22 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	34	21	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	<sup>3</sup> / <sub>8</sub>	5 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	

Tafel der Menge des Wassers, welche erforderlich ist, um Weingeist in schwächern zu verwandeln (aus dem neuen Hamburger Codex medicamentarius 1845).

100 Volumina Weingeist nach der Richter'schen Weingeistwage v.	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°
83°	6,55								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,35	7,64					
65	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	84,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	46,09	34,46	22,90	11,41
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,93	73,08	58,31	43,59
30	206,22	188,37	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,45
25	266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,58	226,98	202,43	175,96	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,25	233,64
10	804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,19	450,19	399,85

sind zu vermischen mit dem Volumen der in den Columnen angegebenen Zahl an Wasser, um zu erhalten einen Weingeist von

Die schon längst bekannte Erfahrung, daß weingeisthaltiges Wasser bei niederen Graden siedet, als reines Wasser, wurde zuerst von Gröning benützt, um das Thermometer als Alkoholometer zu benutzen. Bei der Destillation eines sehr wasserhaltigen Weingeistes ist nämlich der übergehende Theil stets reicher an Weingeist, als der zurückbleibende, und die Temperatur, bei welcher das Gemische siedet, erhält sich eine Zeitlang unverändert, bis ein großer Theil der im Destillirgefäß befindlichen Flüssigkeit verdunstet ist, wo dann die Temperatur allmählig, anfangs in längeren, später in kürzeren Pausen, bis zum Siedpunkt des Wassers steigt. Befestigt man bei der Destillation des Weingeistes in die Tubulatur des Helms ein Thermometer auf die Weise, daß die Kugel desselben von den aufsteigenden Dämpfen umgeben wird, so läßt sich aus der Temperatur, welche das Thermometer anzeigt, nicht allein der Weingeistgehalt des aufsteigenden und sich verdichtenden Dampfes, des Destillates, sondern auch der der siedenden Flüssigkeit in Volumenverhältnissen nach nachstehender Tabelle bestimmen, die Gröning nach vielen Versuchen aufgestellt hat.

Temperatur nach Reaumur	Weingeistgehalt d. kochenden Flüssigkeit bei + 12,50 R.	Weingeistgehalt des Destillates bei + 12,50 R.
+ 61,75	92 <sup>o</sup>	93 <sup>o</sup>
62	90	92
62,25	85	91,5
62,50	80	90,5
63	75	90
63,50	70	89
64	65	87
65	50	85
66	40	82
67	35	80
68	30	78
69	25	76
70	20	71
71	18	68
72	15	66
73	12	61
74	10	55
75	7	50
76	5	42
77	3	36
78	2	28
79	1	13
80	0	0

Die Zusammensetzung des Alkohols wurde zuerst von Lavoisier, das quantitative Verhältniß seiner Bestandtheile aber erst von Saussure und noch genauer von Dumas und Boullay ermittelt. Mit der Erforschung seiner Eigenschaften und Zersetzungen haben sich die bedeutendsten Chemiker seit dem Anfang dieses Jahrhunderts beschäftigt, und es ist wohl kein Körper, der zu so vielen wichtigen Entdeckungen und Erfahrungen geführt hat, wie der Weingeist.

Für den pharmaceutischen Gebrauch wird der Weingeist aus den wohlfeilsten Sorten von Branntwein, dessen Bereitung nie in den Apotheken vorgenommen wird und deshalb hier nicht zu erörtern ist, nach vorhergehender Reinigung desselben von riechenden Stoffen, durch ein- oder mehrmalige Rectificationen für sich oder in Verbindung mit Wasseranziehenden Substanzen gewonnen. In der neueren Zeit, wo die Branntweinbrennerei im hohen Grad vervollkommenet worden ist, und bei der Destillation des gegohrenen Branntweingutes sogleich ein weit stärkerer und mehr oder minder fuselfreier Weingeist gewonnen wird, kommt solcher Weingeist unter der Bezeichnung Spiritus oder Sprit in den Handel, welcher in den Apotheken sogleich oder nach vorhergegangener Reinigung von riechenden Stoffen verwendet werden kann. Die Pharmacopöen verlangen von dem wasserhaltigen Weingeist drei Arten zu bereiten, nämlich als:

*Spiritus vini alcoholisatus*, alkoholisirter Weingeist, die Pharm. boruss. und slesv.-hols. einen Weingeist von 0,81 bis 0,82, die Pharm. badens. und austr. und der Codex medicam. hamburg. von 0,83 spec. Gewicht.

*Spiritus vini rectificatissimus* (Alkohol der Pharm. bavar.), höchst rectificirter Weingeist, die Pharm. bavar. einen Weingeist von 0,84, die Pharm. Hass. und austriac. von 0,85, die Pharm. boruss., slesv.-hols. und badens. von 0,835 bis 0,845, die Pharm. hannov. und der Codex medicam. hamb. von 0,84 und die Pharm. saxon. von 0,845 spec. Gewicht.

*Spiritus vini rectificatus* (Alcohol dilutum der Pharm. bavar.), rectificirter Weingeist, die Pharm. bavar. einen Weingeist von 0,90, die Pharm. austr. von 0,91, der Codex medicam. hamb. von 0,90 bis 0,91, die Pharm. Hass. von 0,8762, die Pharm. boruss., hannov., saxon. und badens. von 0,895 bis 0,905 und die Pharm. slesv.-hols. von 0,875 bis 0,88 spec. Gewicht.

Als *Spiritus Frumenti*, Kornbranntwein, wird derjenige Weingeist, er mag wirklicher Kornbranntwein oder aus Kartoffeln bereitet sein, zur Rectification oder auch zur Verwendung für einige Heilmittel, aus dem Handel bezogen, welcher ein spec. Gewicht von 0,95 bis 0,96 hat, und als *Spiritus vini simplex*, einfacher Weingeist, ein stärkerer, welcher von 0,90 spec. Gewicht ist. Man kann hiernach die Weingeistforten in Beziehung auf ihren Wassergehalt betrachten als Verbindungen oder Mischungen von:

10	Nequiv. Wasser	+ 1	Nequiv. Weingeist	= Kornbranntwein von 33,50/0 = 0,925 spec. Gew.
4	"	"	+ 1	" " = einfach. Weingeist v. 56/0 = 0,900 " "
2	"	"	+ 1	" " = rectificirter Weing. v. 72/0 = 0,868 " "
1	"	"	+ 1	" " = höchst rectific. Weing. v. 84/0 = 0,837 " "
1	"	"	+ 2	" " = alkoholisir. Weing. v. 91/0 = 0,820 " "

wobei das Nequivalentgewicht des Weingeistes durch die Zahl 46 ausgedrückt wird. — Nur die Pharm. badens. und der Codex medicament. hamb. haben auch den wasserfreien Weingeist, *Spiritus vini absolutus*, aufgenommen.

Darstellung der verschiedenen Weingeistforten. In Deutschland wird durchgehend der Weingeist aus Kartoffeln oder Korn gewonnen; ist er hinreichend stark und frei von Geruch, so kann er ohne Weiteres zum pharmaceutischen Gebrauch verwendet werden. Bei der Verwendung des Branntweins zu Rectificationen muß dieser zuvor gereinigt werden, was am besten auf die Weise ausgeführt wird, daß man

diesen entweder mit  $\frac{1}{20}$  frisch ausgeglüheter, gröblich zerstückelter Fichten- oder Lindenkohle oder  $\frac{1}{32}$  gut ausgeglüheter Knochenkohle oder noch besser mit Blutlaugenkohle in Verührung setzt, ihn damit unter öfterem Umrühren oder Umschütteln in einem bedeckten oder verschlossenen Gefäß 6 bis 12 Stunden lang stehen läßt und dann abseiht. Die Kohle hat neben den riechenden Stoffen auch eine ziemliche Menge Weingeist angezogen und wird für sich mit Wasser abdestillirt, wo wiederum ein riechender Weingeist destillirt, indem in der Hitze die Kohle einen Theil des aufgenommenen riechenden Stoffes wieder abgibt. — Nach Göbel und Siebig gelingt die Entfuselung des Weingeistes im Kleinen am besten durch Rectification über etwas Kalihydrat.

Der mit Kohle behandelte und abgegossene Branntwein wird in eine kupferne Blase mit zinnernem oder verzinnem Helm gebracht, hier mit einer kleinen Menge Pottaschenlösung vermischt, im Fall er nach Essigsäure oder Blausäure riechen sollte, und ganz wie das Wasser (s. S. 104) der Destillation unterworfen; die Blase darf nämlich nicht über  $\frac{2}{3}$  oder  $\frac{3}{4}$  angefüllt sein und die Destillation nur bei gelinder Feuerung stattfinden, so daß bei größeren Quantitäten das Destillat nicht stärker als ein Strohhalm und ganz kühl abläuft. Die Fugen zwischen Blase und Helm, so wie zwischen dem Hals des Helms und der Kühlröhre werden mit auf Papier gestrichenem Mehlkleister lutirt, wenn sie nicht gehörig eingeschliffen sind, und als Vorlage eine Flasche von bekanntem Inhalt benützt, um ohngefähr die Menge des übergehenden Weingeistes bestimmen zu können; die Vorlage selbst wird nicht lutirt, damit die erwärmte und dadurch ausgedehnte Luft leicht entweichen kann. Die Feuerung wird am zweckmäßigsten mit Holzkohlen unterhalten, doch kann man sich auch bei gehöriger Aufmerksamkeit jedes anderen Brennmaterials bedienen, welches keine flackernde Flamme giebt. Zweckmäßig ist es nach Gröning, in die Tubulatur des Helms mittelst eines durchbohrten Korkes ein Thermometer luftdicht einzusetzen, um während der Destillation an der Höhe der Quecksilbersäule die Stärke des überdestillirenden Weingeistes nach der oben S. 956 gegebenen Tabelle ablesen zu können. Das Destillat wird so lange aufgesammelt, bis ohngefähr  $\frac{1}{4}$  übergegangen ist und als es das verlangte spec. Gewicht zeigt, was für den Spiritus vini rectificatus von den Pharmacopöen vorgeschrieben wird, und als solcher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Der nachfolgende Weingeist kann noch so lange gesammelt werden, als er ein spec. Gewicht von 0,91 zeigt; das später bei einer dem Siedpunkte des Wassers sich mehr nähernden Temperatur Uebergehende wird als Branntwein für sich gesammelt und zu einer neuen Destillation verwendet; der wässrige Rückstand in der Blase wird Phlegma genannt.

Wird der rectificirte Weingeist nochmals einer zweiten Destillation bei noch gelinderem Feuer unterworfen, und ohngefähr  $\frac{2}{3}$  oder  $\frac{3}{4}$  des Destillates gesammelt, welches wiederum das verlangte spec. Gewicht haben muß, so erhält man den höchstrectificirten Weingeist, welcher seinen Namen daher hat, daß er durch nochmalige Rectificationen nicht weiter concentrirt, d. h. entwässert werden kann. Bei fortgesetzter Destillation geht noch gewöhnlicher, zuletzt aber sehr gewässert Weingeist über, der für eine neue Rectification gesammelt wird.

Zur Gewinnung des alkoholisirten Weingeistes, welcher die Hälfte Wasser weniger erhält, als der höchstrectificirte, wird dieser mit  $\frac{1}{16}$  seines Gewichtes ganz trockenem kohlen-saurem Kali geschüttelt und diese

Operation so oft wiederholt, bis dieses Salz nicht mehr feucht wird; dann wird die Flüssigkeit in eine Blase oder eine Retorte abgegossen und hierin bei sehr gelindem Feuer  $\frac{2}{3}$  als Spiritus vini alcoholicus, das Uebrige aber als schwächerer Weingeist abgezogen. — Nach der Pharm. austriac. soll man 10 Pfund Weingeist von 0,85 spec. Gewicht mit 1 Unze frisch gebranntem und gepulvertem Kalk und 8 Unzen Kohlenpulver vermischt 24 Stunden lang digeriren, die abgegossene Flüssigkeit in einem Destillirgefäß erhitzen und das Destillat in drei verschiedenen Portionen auffammeln, wovon die erste von 0,83, die zweite von 0,85 und die dritte von 0,91 spec. Gewicht sein soll. — Aus dem stärkeren Weingeist kann nach der oben S. 955 angegebenen Tabelle durch Zusatz von Wasser schwächerer Weingeist von bestimmtem specifischem Gewicht erhalten werden; die Pharm. badens. schreibt auf 17 Th. Spiritus vini rectificatiss. 7 Th. Wasser vor.

Einen vollkommen wasserfreien Weingeist kann man auf die angegebene Weise nicht erhalten, sondern nur dadurch, daß man entweder alkoholisirten Weingeist über geglühtem kohlensaurem Kali oder höchstrectificirten Weingeist über geschmolzenem Chlorcalcium abdestillirt. Im ersten Fall giebt man in einen geräumigen Glascolben oder in eine Destillirblase so viel fein gepulvertes, frisch geglühtes kohlensaures Kali, daß das Destillirgefäß zu  $\frac{2}{3}$  davon erfüllt wird, und giebt hierauf so viel alkoholisirten Weingeist hinzu, als das kohlensaure Kali in seine Zwischenräume aufnehmen kann, wozu gewöhnlich die Hälfte des hineingegebenen Alkali's hinreichend ist; auf das Destillirgefäß wird der vollkommen trockene Helm und an den Hals desselben die Kühlröhre lutirt, eine trockene Vorlage angelegt und nach 24 Stunden die Feuerung begonnen, welche aber nur so stark sein darf, daß ohngefähr alle zwei Sekunden ein Tropfen dem anderen folgt; bei dieser Temperatur erhält man den Inhalt des Destillationsapparates, bis die Tropfen langsamer auf einander folgen, wo dann ohngefähr die Hälfte Weingeist wasserfrei übergegangen ist; in diesem Moment wird die Vorlage schnell gewechselt und ihr Inhalt als absoluter Weingeist aufbewahrt. Bei weiterer Erhitzung des Destillirgefäßes tritt noch mehr Weingeist, der aber schon wasserhaltig ist und je nach seiner Stärke als höchstrectificirter oder rectificirter Weingeist gesammelt wird, und zuletzt reines Wasser auf. — Bei der Benutzung des Chlorcalciums zur Entwässerung des Weingeistes verfährt man gewöhnlich auf folgende, auch von dem Codex medicament. hamb. aufgenommene Weise. Das durch glühendes Schmelzen von allem Wasser befreite Chlorcalcium (salzsaurer Kalk) wird in grob zerstoßenem Zustand mit seinem gleichen Gewicht höchstrectificirtem Weingeist übergossen und das Ganze in einem bedeckten Gefäße einige Stunden hindurch stehen gelassen, bis sich das Chlorcalcium gelöst hat; dann wird die klare Auflösung in einen Destillirapparat gegeben und bei sehr gelinder Erhitzung die Hälfte des Weingeistes in eine trockne Vorlage abdestillirt, diese Portion als absoluter Alkohol in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt und durch weitere Erhitzung der Rest von Weingeist abdestillirt. Nach der Pharm. badens. soll man den Weingeist auf das in der Retorte oder Blase befindliche Chlorcalcium gießen und sogleich die Destillation beginnen, wobei aber die ersten Antheile des übergehenden Weingeistes noch wasserhaltig sein können, da sie vor ihrer Verwandlung in Dampf noch nicht hinreichend mit dem Chlorcalcium in Berührung waren. — Die zweckmäßigste Art der Erhitzung behufs der Destillation für den alkoholisirten oder wasserfreien Weingeist ist die im Wasserbad, bei dessen Anwendung man die Regulirung der Temperatur

gehörig in der Gewalt hat; selbst für die Rectification des Branntweins ist das Wasserbad sehr zweckmäßig. Zur schnellen Vertheilung der Wärme in dem zu destillirenden Weingeist giebt man in die Blase oder Retorte einen Bündel locker aufgerollten Messingdraht oder Drehspähne von Zinn, Platindraht oder Blättchen, Iridosmium u. s. w., wodurch die Destillation in hohem Grad beschleunigt wird. Jedenfalls gehört aber auch zur Anwendung des Wasserbads, wie bei der Destillation über freiem Feuer, ein stets mit kaltem Wasser beschickter Kühlapparat.

Das kohlensaure Kali und das Chlorcalcium erleiden bei der Entwässerung des Weingeistes keine wesentliche Aenderung und können, nachdem sie durch Erhitzen wieder vom Wasser befreit worden sind, zu denselben Zwecken oder verschiedenen anderen Operationen benützt werden.

Der durch Destillation geringerer Weinsorten erhaltene Branntwein ist unter dem Namen Franzbranntwein, Spiritus vini gallici, von 0,94 bis 0,95, und eine stärkere Sorte von 0,875 bis 0,885 als Franzsprit, Spiritus vini gallici fortior, bekannt und von der Pharm. boruss., slesv.-hols. und saxon. (letztere giebt sein spec. Gewicht zu 0,90 an) behufs der Bereitung mancher Heilmittel aufgenommen. Der Wein oder auch die Weinhefe wird in großen Destillirblasen, die 5 bis 6 Centner fassen, der Destillation unterworfen, und der Weingeist von den angegebenen spec. Gewichten gesammelt. Der Franzbranntwein hat gewöhnlich eine gelbe Farbe, was von der Aufbewahrung und Versendung in eichenen Fässern herrührt, und besitzet einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack durch das aufgelöste Weinsuselöl (Denanthäther). Die Pharm. badens. verlangt, daß der Franzbranntwein, den sie auch unter dem Syn. Cognac aufführt, ein Weingeist von 0,84 und als Spiritus vini gallici rectificatus und rectificatissimus von 0,895 bis 0,905 und 0,835 bis 0,845 spec. Gewicht sei. Der gewöhnliche Franzbranntwein und die stärkeren Sorten desselben werden aber sehr oft aus den gewöhnlichen Weingeistsorten, die mit Zuchtenleder digerirt oder mit Essigäther, Butteräther u. s. w. vermischt worden sind, bereitet und in den Handel gebracht; diese Künsteleien lassen sich von Geübten schon durch bloßes Vermischen mit heißem Wasser an dem sich entwickelnden Geruch und dem Geschmack des Gemisches erkennen.

Die Eigenschaften und Zersezungen des Weingeistes s. unten.

Prüfung der verschiedenen Weingeistsorten. Der Weingeist muß außer den all gemeinen, unten angeführten Eigenschaften, das für jede Sorte von der Pharmacopöe vorgeschriebene spec. Gewicht haben, welches nicht allein durch die bekannten Senkswagen, die sog. Weingeistwagen oder Alkoholometer, sondern auch auf die im ersten Band S. 39 angedeutete Weise bestimmt wird; man tarirt nämlich ein vollkommen trocknes, mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel versehenes Glas auf einer empfindlichen Wage genau ab, füllt es dann mit destillirtem Wasser gehörig an, verdrängt durch vorsichtiges Aufsetzen des Stöpsels das überflüssige Wasser, trocknet das Glas äußerlich vollkommen ab und bestimmt nun die Menge des darin befindlichen Wassers; nach der Entleerung vom Wasser wird das Glas vollkommen wieder getrocknet oder einige Male mit dem zu prüfenden Weingeist ausgespült und dann ganz auf dieselbe Weise wie oben mit Weingeist angefüllt und die Menge desselben bestimmt. Das gefundene Gewicht des Weingeistes wird mit dem des Wassers dividirt und der Quotient drückt das spec. Gewicht des ersteren aus; z. B. faßt ein Glas 600 Gran Wasser, aber

nur 498 Gran Weingeist, so ist das spec. Gewicht desselben  $\frac{600}{498} = 0,83$ . — Das Fuselöl läßt sich auf verschiedene Weise erkennen; entweder wenn man die stärkeren Weingeistforten zwischen den Händen reibt, wo sich nach dem Verdunsten des Weingeistes der Fuselgeruch einstellt; oder man vermischt den Weingeist mit lauwarmem Wasser, wo derselbe durch das sich ausscheidende Del opalisirend wird. Nach Göbel kann man den geringsten Rückfall von Fuselöl in dem Weingeist noch dadurch erkennen, daß man diesen mit einer geringen Menge Aetkali vermischt bis auf  $\frac{1}{8}$  vorsichtig in einem Schälchen eindampft, den Rückstand in ein Stöpselglas gießt und hier mit seinem gleichen Gewicht verdünnter Schwefelsäure vermischt; beim Umschütteln und Öffnen des Glases zeigt sich dann der Fuselgeruch (das Fuselöl wird nämlich von dem Kali verseift und gebunden, so daß es beim Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit nicht entweichen kann; wird dann der Rückstand mit Schwefelsäure vermischt, so wird die gebildete Seife wieder zerlegt und die flüchtige Säure des Fuselöles abgetrieben). Nach Meurer und Vogel ist das salpetersaure Silberoxyd das empfindlichste Reagens auf das Fuselöl; wird nämlich ein fuseliger Weingeist mit etwas salpetersaurem Silberoxyd vermischt dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt er sich bald roth, während reiner Weingeist gar nicht gefärbt wird; die Probe ist jedoch nur bei unvermishtem Weingeist zulässig, da auch andere Stoffe, wie Zucker, ätherische Oele, Farbstoffe u. s. w. dieselbe Erscheinung wie das Fuselöl hervorbringen. Als ein anderes Erkennungsmittel des Fuselöles wird auch Schwefelsäure angeführt, die im concentrirten, farblosen Zustand beim Vermischen mit fuselhaltigem Weingeist diesen roth färben soll; zu dieser Probe ist es aber erforderlich, daß die Schwefelsäure frei von Selen ist, indem eine solche Säure beim Vermischen mit fuselfreiem Weingeist durch die Reduction des Selens ebenfalls eine rothe Färbung der Flüssigkeit verursacht. — Der Weingeist muß sich beim Erhitzen leicht und vollständig verflüchtigen. — Er darf weder sauer noch alkalisch reagiren und deshalb zugesetzte Blaukohlstinktur weder roth noch grün färben; Essigsäure enthält der Weingeist dadurch zugemischt, daß er in Verührung mit atmosphärischer Luft gestanden hat, wo Sauerstoffgas absorbiert und Essigsäure gebildet wird; Ammoniak kann er durch die während der Gährung stattfindende Zerlegung des Ferments beigemischt erhalten und wird dieß nach J. W. Döbereiner am sichersten dadurch erkannt, daß man den Weingeist, so wie überhaupt jede weingeisthaltige Flüssigkeit, mit etwas Aetkali vermischt der Destillation unterwirft und das Destillat in eine weingeistige, mit etwas Salzsäure vermischte, Auflösung von Chlorplatinatium leitet, wo sich bei Gegenwart von Ammoniak ein gelber Niederschlag bildet. — Verunreinigungen des Weingeistes mit Metallen, von dem zinnernen oder kupfernen Destillirapparat herrührend, werden durch Schwefelwasserstoffwasser erkannt. — Die besonders für die gewöhnlichen Branntweintrinker höchst gefährliche Vermischung des Branntweins mit scharfen oder betäubenden Stoffen, wie spanischem Pfeffer oder Koffelkörnern, läßt sich zwar durch chemische Reagentien nicht genau bestimmen, aber doch an den scharfen oder widerlich bitteren, besonders nach dem Verdampfen des Weingeistes hervortretenden Geschmack erkennen. — Manche Branntweimbrenner pflegen beim Destilliren arsenige Säure in die Blase zu geben, wo dann der übergegangene Branntwein nicht selten Spuren von Arsenik enthält, das man auf die Weise entdeckt, daß man jenen mit etwas Salzsäure vermischt, verdunstet und dann Schwefel-

wasserstoffgas durchleitet, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht, wenn Arsen vorhanden ist. — Eine in neuerer Zeit zur Umgehung der Eingangsteuer in England vorgekommene Vermischung des Weingeistes ist die mit Holzgeist, worüber unter mehreren englischen Chemikern ein heftiger Streit entstanden ist, indem sie von einigen behauptet, von anderen geleugnet wurde. In Deutschland kann diese Verfälschung nicht vorkommen, da der geruchlose Holzgeist zu theuer ist; sollte sie aber möglich sein, so könnte sie auf die Weise erkannt werden, daß man den Weingeist hinreichend lang mit Platinmoor in Verührung läßt, wo sich bei Gegenwart von Holzgeist neben Essigsäure auch Ameisensäure bilden wird.

**Wirkung und Anwendung des Weingeistes.** Der Weingeist verhält sich zwar in seinen generellen Wirkungen den geistigen Mitteln analog, besitzt aber bei weitem nicht die nervenstärkende, die innere Kraft des Nervenlebens erregende Eigenschaft des Weins, wirkt auch weit stürmischer auf das Nervensystem, berauscht leichter und hinterläßt weit raschere und größere Abspannung. Im Uebermaß, selbst in verdünntem Zustand als Branntwein u. s. w., anhaltend genossen, wirkt er selbst zerstörend auf die organischen Gebilde, schwächend und lösend auf das Blut und führt mit der Zeit die hartnädigsten Uebel herbei, wie gänzliches Niederliegen des Digestionsgeschäftes mit wässrigem Erbrechen, chronische Entzündungen, Verhärtungen, Verengungen, Scirrhostäten, Wassersucht, Blutflüsse, allgemeine Muskelschwäche und das unter dem Namen Delirium tremens bekannte Hirnleiden. Die verschiedenen durch Destillation gegohrener Flüssigkeiten erhaltenen Weingeistforten äußern jedoch nicht ganz gleiche Wirkung; so ist besonders der mit Fuselöl und vielleicht anderen flüchtigen Stoffen verunreinigte Korn- und Kartoffelbranntwein wegen des fast narkotisch wirkenden Fuselöles besonders nachtheilig; der aus den gegohrenen Cocosnüssen gewonnene und von dem flüchtigen Del derselben enthaltende Arrak äußert eine den Schlaf sehr lange verschekende, dem Kaffee ähnliche Wirkung, während der aus dem braunen gegohrenen Zuckersyrup gewonnene, wahrscheinlich ein empyreumatisches Del enthaltende Rum den Schlaf sehr bald herbeiführt und mehr dem Opium ähnliche Wirkungen äußert; der aus dem frisch zerquetschten Zuckerrohr mit der Schale durch Gährung und Destillation gewonnene Tassia ist in Verbindung mit Guajak öfters ein Mittel gegen Gicht von chronisch entzündlicher Natur und benimmt den Podagrissen die Schmerzen, während diese durch mit Guajak versetzten gewöhnlichen Rum oder Weingeist aus Kornbranntwein vermehrt werden. Innerlich wird der Weingeist nur selten und dann in verdünntem Zustand, äußerlich aber um so häufiger als nerven- und gefäßerregendes, allgemein belebendes, resorptionsförderndes, Stockungen zertheilendes, blutstillendes Mittel, namentlich bei Contusionen, gequetschten oder gerissenen Wunden, Verrenkungen, traumatischen Verletzungen blutarmer, sehniger, nervöser Gebilde, Wunden in der Nähe der Knochen mit Verletzung der Weinhaut, Gelenksteifigkeit, Blutaussiretungen, wässrigen Exsudaten, ödematösen Anschwellungen, typhösen Entzündungen, besonders bei septischen oder brandigen Rösen, schlaffen, schlecht eiternden Geschwüren, Frostbeulen, gegen allgemeine Haut- und Muskelschwäche, in typhösen Fiebern und zu Injectionen bei lebensgefährlichen Uterinblutungen und sehr torpiden Nachtrippern angewendet. — In den Apotheken wird der Weingeist in verschiedenen Graden der Stärke theils als extrahirende und auflösende Flüssigkeit, theils aber auch zur Bereitung geistiger Wässer,

aromatischer Geister, zur Darstellung der verschiedenen Aetherarten, aber auch häufig als Brennmaterial für Lampenvorrichtungen benutzt.

Die Symptome einer Weingeistvergiftung geben sich durch die bekannten, nur intensiver gesteigerten Zufälle des Rausches mit drohendem Ausgang in Hirnapoplexie kund. Bei völliger Bewußtlosigkeit und lethargischem Zustand des Berauschten wird der Magen, am besten mit der Magenpumpe, rasch entleert; bei apoplektischen Erscheinungen, die sich durch ein livides, sehr aufgetriebenes Gesicht, klopfende Schläfen- und Halsarterien, Pupillenerweiterung, schnarchende Respiration u. s. w. kund geben, ist sofort ein Aderlaß, am besten aus der Jugularis nöthig, welches mit kalten Uebergießungen und kalten Bädungen des Kopfes mittels der Schmucker'schen Fomentationen, Frottirungen der Untergliedmaßen, reizenden Frictionen mit ätherischem Senföel und Fußbädern verbunden wird. Als eigentliche Gegenmittel dienen nach dem meist von selbst erfolgenden Erbrechen viel Zuckerwasser, schwarzer Kaffee und bittere Mittel, besonders wässerige Lösungen von Extr. Trifol. fibrin. und Cardui benedicti, nach Girard auch 6 Tropfen Liq. ammon. caust. in  $\frac{1}{2}$  Tasse Zuckerwasser, äußerlich aber kalte Affusionen des Kopfes und der Gesichtstheile.

Von den weingeisthaltigen gegohrenen Flüssigkeiten sind für den Apotheker von mehr oder minder großem Interesse das Bier und die verschiedenen Sorten Wein.

Das Bier, *Cerevisia*, *Vinum Cereris* s. *Hordei*, ist ein Produkt der weinigen Gährung, welches aber nicht wie der Wein aus Pflanzenstoffen mit schon gebildetem und reichlichem Zuckergehalt, sondern aus stärkmehlrreichen Substanzen, besonders aus den Getreidearten und namentlich aus Gerste nach einer gewissen Vorbereitung gewonnen wird. Die Erfindung des Biers gehört dem fernsten Alterthum an und soll nach der Sage von Bakchos denjenigen Völkern gelehrt worden sein, deren Länder nicht zur Erzeugung des Weinstocks geeignet waren. Diodoros und Herodot erwähnen es als ein dem Wein ähnliches Getränk der Aegypter, und Aeschylus nennt es einen Wein aus Gerste; unter dem Namen Kurmi wurde von den Aegyptern ein schwächeres Bier bereitet; die Griechen bedienten sich unter dem Namen Pinon und die Thrazier unter dem Namen Bryton eines Getränkes aus Gerste, welches letztere aber häufiger aus Obst verfertigt wurde. Die Gallier bedienten sich unter dem Namen *Cerevisia* eines aus Weizen und Honig, und unter dem Namen *Corma* eines aus Gerste bereiteten Getränkes; die Deutschen und Scandinavier bereiteten das Bier aus Gerste, Weizen und Hafer und würzten es anfangs mit Eichenrinde, seit dem elften Jahrhundert aber mit Hopfen, wodurch es gegen die Verderbniß geschützt wird. In den beiden folgenden Jahrhunderten kannte man schon die Kunst genauer, Lagerbier zu bereiten und die märkischen Hopfenbiere waren so berühmt, daß sie nach England verführt wurden. In dieser Periode kamen auch die Biere mit Zusätzen von Honig und Gewürzen auf, und von daher schreiben sich die hin und wieder noch gebräuchlichen Kräuterbiere her. In den Brauereien Frankens und Baierns, Ober- und Niedersachsens wurden schon damals Biere bereitet, die noch jetzt zum Theil beliebt sind, und im 16ten Jahrhundert wurde das erste Weißbier von Hans Kräne, einem Niederländer, in Nürnberg fabricirt. Die höchste Vollkommenheit in der Bierbrauerei wurde aber erst im vorigen Jahrhundert in England und später in Süddeutschland, namentlich in Baiern erreicht,

wo durch eine gut geordnete Bierpolizei für ein kräftiges, gesundes Getränk gesorgt wird.

Der chemische Proceß, auf dem die Gewinnung des Biers beruht, ist aber erst in der neuesten Zeit gehörig erkannt worden, indem nachgewiesen wurde, daß das Stärkemehl bei dem Malzen und Einmaischen der Körner erst in Traubenzucker übergeführt werde, der nun in seinem gelösten Zustand durch die Verührung mit Hefen in Alkohol und Kohlen-säure zerfällt, wovon ersterer gänzlich, letztere nur zum Theil von dem Wasser gelöst wird. — Bei dem Bierbrauen wird im Allgemeinen auf folgende Weise verfahren. Die Gerste wird mit Wasser eingeweicht und dann in einer nicht zu hohen Schicht der Luft ausgesetzt, wo sie nach häufigem Wenden (zur Vermeidung einer zu hohen Erhitzung) am vierten oder fünften Tag zu keimen beginnt; hat der Keim die Länge des Kornes erlangt, so wird der Keimungsproceß unterbrochen; das gekeimte Korn, Malz benannt, wird dann entweder durch gehöriges Ausbreiten an der Luft (Luftmalz) oder in einem warmen Luftstrom (Darmmalz) getrocknet und als solches in größeren Massen vorräthig gehalten. Bei der Verwendung zum Bierbrauen wird die nöthige Menge grob gemahlen und entweder für sich oder mit einem Zusatz von ungemalzter Gerste, Weizen, Hafer u. s. w. durch Wasser von 60 bis 75° ausgezogen. Die durch die Umwandlung des Stärkemehls in Traubenzucker sehr süß gewordene Flüssigkeit, Würze oder Bierwürze benannt, wird mit dem Abaugewasser des unlöslichen Theiles in einem Kessel bis zum Sieden erhitzt, und längere Zeit darin erhalten, theils um allen Eiweißstoff in den unlöslichen Zustand überzuführen, theils um sie mehr zu concentriren, und gegen das Ende mit Zusatz von Hopfen gekocht, worauf man die abgekochte Flüssigkeit bis auf 12 bis 15° abkühlt und mit Hefen vermischt zur Gährung bringt. Die Gährung selbst wird auf zweierlei Weise vorgenommen, nämlich entweder bei Abschluß oder nur unvollständigem Zutritt der Luft bei 12 bis 15°, wobei die sich abscheidenden Stoffe nach oben gehen (Ober-gährung) oder bei vollem Zutritt der Luft in weiten, offenen Gefäßen bei niedriger Temperatur, wo jene zu Boden fallen (Untergährung); die Zersetzung der letzten Antheile von Zucker und einer stickstoffhaltigen Substanz findet in den Fässern bei sehr unvollkommenem Zutritt der Luft erst statt (Nachgährung). Die durch die Obergährung gewonnenen Biere werden, wenn der Saft sehr arm an Zucker war, an der Luft durch Bildung von Essigsäure sauer; durch die Untergährung wird die stickstoffhaltige Substanz vollkommener abgeschieden, und je mehr diese gelungen ist, um so weniger hat das Bier die Eigenschaft zu säuern.

Das Bier führt sehr verschiedene Beinamen, die theils von den Substanzen herrühren, aus denen es genommen wird, wie Weizen-, Roggen-, Hafer-, Gersten-, Mais-, Kartoffelbier, theils von der Art der Gährung hergeleitet sind, wie obergähriges und untergähriges Bier, theils auf die Farbe Bezug haben, wie Braun-, liches und Weiß-Bier, theils an den Ort oder das Land erinnern, wo es verfertigt worden ist, wie Mastrichter, Antwerpener, Löwener, Bayer'sches, Bamberger, Culmbacher, Kasseler, Köstriger, Merseburger, theils aber auch von Zufälligkeiten herrühren und Curiositäten sind, wie z. B. in Berlin eine kühle Blonde, in Breslau Scheps, in Halle Puff oder Hausmuff, in Helmstedt Klapper, in Jena Dorsteufel, in Leipzig Mastrum oder Raster, in Marburg Zumper, u. s. w. von den Musensöhnen eine

gewisse Art von Bier, und in München das beliebteste Bock, in Braunschweig Mummie benannt wird.

Ein gutes Bier muß hell und klar sein und einen reinen, kühlenden und angenehmen Geschmack besitzen. In reinem Zustand enthält es außer den Hauptbestandtheilen, Wasser und Alkohol, auch Kohlensäure, etwas Kleber, Dextringummi, die löslichen Theile des Hopfens, nebst etwas ätherischem Del von diesem, und eine freie Säure, nach Vogel, auch eine fettartige, in kochendem Aether lösliche, malzähnlich riechende, verseifbare Substanz. Stärkmehl kann wegen seiner Unlöslichkeit gar nicht, und Traubenzucker nur dann im Bier enthalten sein, wenn die Gährung nicht vollkommen beendigt war. Der Weingeistgehalt der Biere ist sehr verschieden und beträgt 7 bis 8% in den stärksten Bieren, wie Ale, und 0,75 bis 1,25% in den leichtern Bieren; das Heiligen Vater-Bier in München enthält nach Leo beinahe 5%, die gewöhnlichen dortigen Biere nur 3,5% Weingeist (im wasserfreien Zustand).

Bei der Bereitung des Bieres werden oft statt des Hopfens oder doch wenigstens theilweise andere bittere Substanzen zugesetzt, wie Wermuthkraut, rothe Enzianwurzel, Bitterklee, Tausendgüldenkraut, Schafgarbenkraut, Chamillen, candischer Dost, Quassia, bitterer Beifuß, Fichtensprossen u. s. w., die zwar keine nachtheiligen Wirkungen auf den thierischen Organismus haben und von denen einige dem Biere eine angenehme Bitterkeit geben, aber doch für die Dauer nicht gut bekommen mögen; durch Paradieskörner, Coriandersamen, Ingwer und Cardomomen giebt man manchen Sorten von Bieren einen gewürzhaften Geschmack. Gefährlicher aber ist der Genuß derjenigen Bierforten, die mit Ignatiusbohnen, wildem Rosmarin, Koffelskörnern, weißer Nieswurzel, Haselwurzel, dem Kraut und Samen von *Hyoscyamus niger*, Tollkraut, Stechapfelsamen, Vold (*Lolium temulentum*), Opium und anderen narkotischen Stoffen versetzt sind, und es muß in dieser Beziehung noch viel von der Sanitätspolizei verschiedener Länder geleistet werden, um das Verfälschen solcher Biere, von denen einige wahre Giftränke sind, zu verhindern oder vorhandene zu vernichten.

Die Untersuchung des Bieres ist eine Operation, die dem Pharmaceuten öfters aufgetragen werden kann; gewöhnlich kommt es hierbei aber nur auf die Bestimmungen der wesentlichen Bestandtheile an, zu welchem Behuf Fuchs eine Methode angegeben hat, deren ausführliche Beschreibung im Journal für praktische Chemie Bd. 9. S. 401 bis 423 nachzusehen ist und im Wesentlichen darin besteht, daß man 1) durch Destillation den Gehalt von Weingeist und 2) durch Sättigung mit Kochsalz die Menge des Extractes bestimmt. Fuchs fand als Bestandtheile eines als gut anerkannten Münchner Bieres in 100 Theilen 90,7 Th. Wasser, 6,0 Th. Extract (aus Malzzucker, Dextringummi und Hopfenbitter bestehend), 3,2 Th. Alkohol und 0,1 Th. Kohlensäure. Bei der Untersuchung von Bieren, bei denen man vermuthet, daß sie mit narkotischen Stoffen versetzt sind, hat man vorzugsweise sich mit der Untersuchung des Rückstandes zu beschäftigen, welcher beim Verdunsten des Bieres im Wasserbad hinterbleibt und, bei normalem Bier aus den oben angegebenen Stoffen bestehen muß; zur Vergleichung dampft man eine wässrige Abkochung von Hopfen ab, wo sich leicht durch den Geschmack und Geruch narkotische oder andere fremde Zusätze erkennen lassen. Diese aber selbst genau zu bestimmen, ist eine der schwierigsten Operationen, und in vielen Fällen kann nur eine Vermuthung darüber geäußert

werden. Vermuthet man scharf narkotische Stoffe wie Koffelskörner, Ignatiushohnen, Opium, so muß man größere Quantitäten von Bier verdunsten und den Rückstand auf die S. 532 und 587 d. B. angegebene Weise untersuchen.

Das Bier wird mitunter zur Bereitung besonderer Aufgüsse oder Abkochungen benutzt, von denen viele von der Pharmac. univers. aufgeführt sind, wie *Cerevisia Absynthii*, *Cerev. adstringens*, *amara*, *amara aromatica*, *antihydrica*, *antiicterica*, *antiscorbutica*, *antispasmodica*, *aperiens*, *Armoraciae*, *aromatica*, *de Baccis*, *Buttleri*, *catapso-ras*, *cephalica*, *chalybeata*, *Chinae*, *Chinae anticholerica*, *Chinae simplex*, *Colocynthidis*, *de Dauco*, *diuretica*, *hydropica*, *juniperina*, *martialis*, *prophylactica*, *purgans*, *purgativa*, *scorbutica*, *ad scrophulos*, *sina-pisata anticholerica*, *stomachica*, e *Turionibus Pini alba* und *vernalis*, worüber a. a. D. S. 171 bis 174 zu vergleichen. Zur Bereitung dieser Heilmittel wäre, wenn sie von den Aerzten verordnet würden, am zweckmäßigsten ein anerkannt gutes, helles Lagerbier zu verwenden.

Der Wein, *Vinum*, ist das Produkt der geistigen Gährung von dem ausgefelterten Saft der reifen Beeren des Weinstockes. Diese Pflanze hat, wie überhaupt alle übrigen Naturerzeugnisse, gewisse Himmelsstriche unter welchen sie vorzüglich gedeihet; es sind in der Regel die wärmeren Landesstriche, weil hier die Temperatur die Erzeugung des Zuckers begünstigt und deshalb ein geistreicherer Wein aus dem Saft gewonnen wird, während in den kälteren Gegenden von den reisenden Beeren weniger Zucker gebildet wird, der Saft also auch bei der Gährung weniger Weingeist bilden kann. In heißen und trocknen Sommern kann sich aber auch in nördlicheren Gegenden die Zuckerverzeugung in den Beeren mehr entwickeln und deshalb außer der Regel bessere Weine erhalten werden. Von vorzüglichem Einfluß auf die Güte und den Werth des Weines ist aber auch noch die Eigenthümlichkeit der Weintraube, von der es eine große Menge von Spielarten giebt, die Lage und die Beschaffenheit des Bodens, worauf der Weinstock wächst, weshalb es erklärlich ist, daß oft an einander gränzende Weinpflanzungen sehr verschiedene Weine liefern.

Die Bereitung des gewöhnlichen Weines besteht im Wesentlichen in Folgendem: zur Zeit der Reife werden die Trauben gesammelt (gelesen, daher die Zeit des Einsammelns auch *Weinlese*), in vielen Gegenden ausgesucht und in Butten durch Treten mit hölzernen Schuhen zerquetscht und in Pressen (*Weinkelter*n) ausgepreßt oder gefeltert; der ablaufende Saft, welcher nun *Most* heißt, wird in großen Kufen von Holz oder Stein oder auch in großen Fässern, die in Kellern von 10 bis 25° C. stehen, sich selbst überlassen. Durch den Einfluß der Luft werden die im Traubensaft enthaltenen stickstoffhaltigen Materien in den Zustand übergeführt, daß sie bei der gehörigen Temperatur die Fersehung des Traubenzuckers d. h. die Gährung einleiten und fortsetzen. Die eintretende Gährung giebt sich dadurch kund, daß die Flüssigkeit trübe und wärmer wird und Blasen von Kohlensäuregas aufsteigen, welches sich bald in solcher Masse in dem Gährungsraum ansammelt, daß derselbe unzugänglich wird. Durch das Entweichen der Kohlensäure wird ein anhaltendes, hörbares Aufbrausen hervorgebracht; vermindert sich dasselbe, so wird es durch Umrühren der Masse wieder vermehrt. Während dessen heben sich die festen Theile der Weinbeeren, bestehend aus verändertem Ferment und schleimigen Theilen, in die Höhe und bilden einen dicken

Schaum, den sog. Gäscht, der sich aber zu Boden setzt, sobald das Aufbrausen nachläßt, d. h. sobald sich die Zersetzung des Zuckers durch das Ferment ihrem Ende nähert. Die klare Flüssigkeit, welche nun Wein heißt, wird auf Tonnen oder in Fässer abgelassen, wo sie nur noch eine schwache Gährung durchmacht, reicher an Weingeist und dadurch die Abscheidung des größten Theiles des Weinstein, der Hefen und anderer fremder Stoffe bedingt wird. Ist diese Nachgährung beendigt, so wird der Wein entweder auf andere Fässer oder, bei den besseren Sorten, sogleich auf Flaschen abgezogen und auf das Lager gebracht, wobei er häufig noch mehr Weinsiein absetzt. — Die Farbe des so bereiteten Weines hängt größtentheils von der farbigen Substanz der äußeren Schale der Beeren und von den in dem Saft enthaltenen extraktiven Theilen ab und man erhält aus blauen Trauben nur dann rotthe Weine, wenn man die äußeren Schalen mit in der gährenden Flüssigkeit läßt, wo deren Farbstoff durch den sich bildenden Weingeist gelöst und durch die Säure geröthet wird; läßt man hingegen den hellen Saft blauer Trauben für sich gähren, so erhält man auch einen blanken Wein.

Die Bereitung der moussirenden Weine (Champagnerforten) besteht darin, daß man den Saft der sorgfältig ausgelesenen Trauben nicht ganz ausgähren läßt, dann den durch Haufenblase geläuterten Wein auf starke Flaschen füllt und diese luftdicht verschließt; die hierin nur langsam fortschreitende Gährung und der luftdichte Verschluss bestimmt die freiwerdende Kohlensäure, sich in dem Wein vollständig zu lösen. Im Laufe der Gährung setzen sich in den Flaschen noch fremde Stoffe ab, weshalb man dieselben senkrecht, den Kopf nach unten stellt, damit jene sich auf den Pfropfen ablagern können; ist dieses vollständig geschehen, was etwa im Verlauf von 6 Monaten stattfindet, so wird der Pfropfen herausgenommen, wobei der aufbrausende Wein den Hefenabsatz herausstößt; die Flaschen werden nun nachgefüllt, verpfropft und die Pfropfen durch Umschnürung von Bindfäden und Draht festgehalten. Diese zuerst in der Champagne verfertigten Weine werden jetzt auch auf ähnliche Weise an vielen Orten Deutschlands bereitet. — Eine ähnliche Art von Weinen erhält man nach J. W. Döbereiner auch, wenn man leichte Weine, die nicht gerbstoffhaltig sind, in gut zu verschließenden Flaschen mit doppelt kohlensaurem Natron, Weinsieinsäure und Zucker in Berührung setzt; nach dem Lösen der eingebrachten Substanzen, welches durch einiges Schütteln unterstützt wird, kann der Wein als ein moussirender sogleich benutzt werden, besser ist es aber, ihn einige Tage an einem kühlen Ort aufzubewahren. Für leichte Mosel- und Forsterweine nimmt man auf eine gewöhnliche Weinflasche von 24 Unzen Inhalt 84 Gran doppelt kohlensaures Natron, 150 Gran Weinsieinsäure und etwa 2 Loth Zucker. Für saure Landweine muß die Menge der Weinsieinsäure im Verhältniß des im Wein enthaltenen Weinstein verringert oder jene gar nicht zugesetzt werden. Die durch die zugesetzte Weinsieinsäure oder durch den bereits vorhandenen Weinstein (das saure weinsieinsäure Kalk) aus dem doppelt kohlensauren Natron beim Lösen frei werdende Kohlensäure muß sich, da die Flasche verschlossen ist, ebenfalls in dem Wein lösen und verursacht das Aufbrausen beim Öffnen.

Die süßen Weine werden in Spanien, Italien, auf den griechischen Inseln, im südlichen Frankreich und überhaupt in allen heißen Ländern bereitet, wo der Saft in den Trauben schon durch den Einfluß der Sonne concentrirt wird, zu welchem Zweck man jene auch noch nach der Reife

einige Zeit an dem Stocke hängen läßt oder auf Stroh ausbreitet. Der ausgepreßte Saft enthält so viel Zucker, daß dieser durch die Gährung nicht vollständig zerlegt werden kann. Der Wein behält einen lieblich süßen Geschmack, der ihn für den Gaumen so angenehm macht. In Portugal werden auch solche zuckerreiche Traubensäfte ohne Gährung in Wein verwandelt, indem man die von allen Kämmen und unreifen Beeren befreiten Trauben auspreßt und den Saft, nachdem er kaum in Gährung gerathen ist, in ein Faß abläßt, das zu  $\frac{1}{4}$  mit reinem Weinbranntwein von 33° C. angefüllt ist; die Gährung wird hier sogleich unterbrochen; nach etwa einem Monat wird der Wein abgelassen und auf Flaschen gefüllt; ist er nicht stark genug, so wird noch etwas Weinbranntwein zugesetzt und bei etwaiger Trübung noch einige Zeit auf dem Faß gelagert; durch das Aufbewahren in Flaschen veredelt sich dieser Wein, welcher besonders zum Dessert dient, ungemein.

Da der zur Bereitung einiger Tincturen und anderer Arzneimittel dienende Malagawein nur sehr selten ächt im Handel vorkommt, so schlägt J. W. Döbereiner in seiner Ausgabe der *Bucholz'schen Theorie und Praxis pharmaceutisch-chemischer Arbeiten*, Leipzig 1831. S. 235 ff. vor, für dergleichen Zwecke ein immer gleichmäßiges Kunstprodukt von dem Apotheker anfertigen zu lassen, und sagt hierüber, so wie überhaupt über die Bereitung künstlicher Weine, Folgendes.

„Die Hauptmaterialien zur Bereitung künstlicher Weine sind: 1) reines, weiches Wasser, 2) Zucker oder zuckerhaltige Stoffe und 3) Säfte von solchen Obst- und Beerenfrüchten, welche sich durch einen angenehmen säuerlichen oder gewürzhaften Geruch und Geschmack auszeichnen. Das Verfahren der Darstellung dieser Weine ist einfach; man löst nämlich in 100 Theilen lauwarmem Wasser 20, 25, 30 oder 40 Gewichtstheile Rohr-, Stärke- oder Traubenzucker auf, vermischt die Auflösung mit 20, 50 oder 100 Gewichtstheilen des frisch ausgepreßten Saftes von Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Erdbeeren, Maulbeeren, Hollunderbeeren, Heidelbeeren, Aepfeln, Birnen, Kirschen, Schlehen, Pflaumen, Ananas und dergl. und läßt die gemischte Flüssigkeit entweder von selbst, oder wenn der Saft wegen Mangel an Ferment nicht sehr zur Gährung geneigt ist, durch Zusatz von etwas gut ausgewaschener Bierhese in Gährung übergehen und an einem mäßig temperirten Orte stehen, bis diese beendigt ist, welches man daran erkennt, daß kein Zischen und Brausen in der gährenden Masse mehr wahrgenommen wird. Man füllt hierauf das Faß, welches die gezehrte Flüssigkeit enthält, mit einem Antheil gegohrner Masse an, verspundet dasselbe und läßt es einige Wochen oder Monate im Keller liegen, worauf man den Wein klären und entweder auf ein anderes Faß oder gleich auf Flaschen abziehen kann. — Will man feurige, gewürzhafte Weine darstellen, so muß man statt des Rohrzuckers große Rosinen, welche nahe  $\frac{2}{3}$  ihres Gewichtes Traubenzucker enthalten, und statt der genannten Säfte allerlei gewürzhafte Substanzen z. B. Muskatennuß, Citronenschale, bittere Mandeln (jedoch nur in sehr geringer Menge) oder wohlriechende Blumen, Schlüsselblumen (Hollunderblüthe) u. s. w. anwenden.

Döbereiner gewann bei Fortsetzung seiner Versuche über diesen Gegenstand die Ueberzeugung, daß der Rosinenzucker sich zur Bereitung aller Arten künstlicher Weine besser eigne, als jede andere Zuckerart, und er empfiehlt denselben ganz vorzüglich zur Bereitung des künstlichen Malagawein, den er auf folgende Art zu bereiten vorschlägt.

Man nehme eine beliebige Quantität, etwa 30 Pfund, großer Muskateller- oder anderer Rosinen, welche reich an Zucker sind und einen angenehmen Geschmack haben, zerschneide diese mit einem Wiegemesser und koche sie in einem verzinneten kupfernen Kessel 1 bis 2 Stunden lang mit der dreifachen Menge ihres Gewichtes weichem Wasser. Man feibe dann die süße Flüssigkeit durch ein Sieb, presse die gekochte Rosinenmasse aus und koche hierauf die durchgeseihete und ausgepresste Flüssigkeit, mit einem Zusatz von gut ausgeglühter gepulverter Holzkohle, bei gelindem Feuer so weit ein, daß von 30 Pfund Rosinen 20, 25 oder höchstens 30 Pfund Flüssigkeit erhalten werden. Man feibe jetzt die eingeengte Flüssigkeit noch heiß durch ein flanelleues Tuch, lasse sie kalt werden und setze sie hierauf durch Ferment in Gährung. Als Ferment wende man frische, wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschene Bierhefen und zwar  $\frac{1}{2}$  Loth derselben auf 1 Pfund Flüssigkeit, vermenge sie aber zuvor mit etwas groblich zerstoßener Holzkohle, damit sie allen unangenehmen Geruch und Geschmack verliere und in der gährenden Flüssigkeit nicht zu Boden sinke, sondern immer schwimmend erhalten werde. Zugleich setze man zu der flüssigen Masse etwa von 20 bis 30 Pfund 6 Unzen Bittermandelwasser und eben soviel oder etwas mehr Pomeranzenblüthenwasser und, wenn man will 2 Unzen frisch ausgepressten Citronensaft oder statt dessen 1 Pfund Saft von sauren Aepfeln und lasse nun das Ganze in einem Glaskallen oder in einem Fasse an einem mäßig warmen Orte gähren. Die Gährung wird 2 bis 3 Wochen oder auch noch länger dauern: schmeckt die Flüssigkeit dann nur noch schwach süß, aber stark geistig, so filtrire man dieselbe und verwahre sie in gut verschlossenen Flaschen als Rosinenwein zum pharmaceutischen oder medicinischen Gebrauch auf. Setzt man zu der gährenden Flüssigkeit gleich im Anfang einige Unzen klein zerschnittene Schlüsselblumen und etwas Citronenzucker (durch Reiben von Zuckersüßchen an frischen Citronen erhalten), so gewinnt der Wein außerordentlich an Wohlgeruch und an Feinheit im Geschmack.

Verbindet man das Gefäß, worin der Rosinenauszug (überhaupt jede Flüssigkeit) gährt, mit einem zweischenkeligen Gasleitungsrohr, so kann die daraus in Menge sich entwickelnde Kohlensäure in einen großen Glasballon geleitet und hierin höchst vortheilhaft zur Darstellung des doppelt kohlensauren Kali's oder Natrons (s. d. Art.) benützt werden. Und hat man eine Waage die so empfindlich ist, daß sie bei einer Belastung jeder ihrer Schalen mit 36 bis 40 Pfund noch auf 1 Loth einen Ausschlag giebt, so kann man auf derselben das mit der gährenden Flüssigkeit gefüllte Gefäß vor und nach der Gährung wägen und so nicht allein die Menge der gebildeten und gasförmig entwichenen Kohlensäure sondern auch aus der Quantität der letzteren die Menge des gleichzeitig gebildeten Alkohols (den Alkoholgehalt der gegohrenen Flüssigkeit) berechnen, wenn man annimmt, daß 44 oder, da mit der Kohlensäure auch immer etwas Wasser von der gährenden Flüssigkeit dampfförmig fortgeht, 46 Gewichtstheile Kohlensäure dem gleichen Gewicht d. h. 46 Gewichtstheilen Alkohol entsprechen. Der gute, ächte Malagawein enthält im Mittel 12 bis 13 Gewichtsprocent wasserfreien Weingeist; bei der Gährung einer Masse von Flüssigkeit, aus der 100 Gewichtstheile Wein von 12 bis 13 $\frac{1}{10}$  Alkoholgehalt hervorgehen, werden also auch 12 bis 13 Gewichtstheile Kohlensäure entstehen. Wenn die gährende Flüssigkeit nicht reich genug an Zuckerstoff ist, um einen Wein von bestimmtem Alkoholgehalt, wie dieser viel-

leicht verlangt werden möchte, zu geben, so darf man den fehlenden Alkohol nicht etwa durch Zusatz von Weingeist ersetzen wollen, sondern man muß vielmehr dem Wein einen Theil seines Wassers durch capillares Verdunsten nach S ö m m e r i n g's Methode entziehen. Man füllt zu dem Ende große Zuckergläser, welche mehr weit als hoch sind, fast ganz mit dem zu verstärkenden Wein an, spannt über die Mündung eines jeden Glases eine vorher in Wasser eingeweichte und nachher sorgfältig abgewischte Rindsblase, so daß die äußere Seite derselben nach außen kommt, umschnürt sie mit Bindfaden einige Male recht fest und stellt nun die so verschlossenen Gläser entweder an einen trocknen, luftigen Ort, oder in einen luftdicht zu verschließenden Kasten, dessen Boden mehrere Zoll hoch mit klein zerstückeltem, frisch gebranntem Kalk oder mit ganz trockner Pottasche bedeckt ist. Die wässerigen Theile des aus dem Wein aufsteigenden Dunstes dringen allmählig durch die Blase und gehen an die trockne Luft oder durch diese an den Kalk oder die Pottasche über, und die geistigen Theile bleiben in dem Wein zurück. Durch diese Behandlung (das sog. Bläseln der Weine) werden, nach den vorhandenen Erfahrungen, alle Weine nicht bloß verstärkt (geistiger und feuriger), sondern auch so sehr veredelt, daß sie nach wenigen Wochen den Charakter ganz alter Weine annehmen.“

Die allgemeinen Bestandtheile des Weins sind, nach B e c k, Wasser, Alkohol, eine eigenthümliche Aetherart (s. unter Denanthäther), unzersehter Zucker, Gummi, Extraktivstoff (theils unveränderter von den Trauben her, theils durch die Gährung auf Kosten des Zuckers gebildet), freie Essigsäure, saures weinsteinsaures Kali, weinsteinsaure Kalk, weinsteinsaure Kalithonerde, schwefelsaures Kali und Chlornatrium, nach C o l i n auch phosphorsaure Kalk, zu welchen in den moussirenden Weinen noch die Kohlensäure und in den rothen Weinen Gerbstoff und ein rother, nach R o b i q u e t krystallisirbarer Farbstoff kommt. Die Verschiedenheit dieser Bestandtheile in ihren relativen Verhältnissen, so wie die eigenthümlichen Modifikationen des Extraktivstoffes bedingen die Mannichfaltigkeit der Weinsorten; bis jetzt sind aber, mit Ausnahme des Alkoholgehaltes, die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile der Weinsorten nur wenig ermittelt worden. Die erwähnte Aetherart ist eine Verbindung der Denanthsäure (s. S. 511 d. Bd.) mit Aether und schlägt sich besonders bei der Gährung des Traubensaftes mit den Hefen nieder, woraus sie bei der Bereitung des Franzbranntweins mit dem Destillat übergeht, durch vorsichtige Rectification in den letzteren Antheilen zurückbleibt und bei der Sättigung des Rückstandes mit Kochsalz und erneuerte Destillation übergeht. Dieser Aether bedingt nach L i e b i g den eigenthümlichen Geruch des Weines, das sog. Wein a r o m a, welches nach Z e n n e c k nicht erst ein Produkt der Gährung, sondern schon in den Trauben fertig gebildet ist; ob jedoch das sog. Weinbouquet d. h. der eigentliche Riechstoff des Weines mit dieser Aetherart identisch ist, bedarf noch weiterer Untersuchungen; die Erfahrung hat gelehrt, daß die in kälteren Himmelsstrichen gezogenen Weine den edelsten Riechstoff besitzen. Die erwähnte Aetherart, die unter ihren analogen Verbindungen beschrieben wird, ist die Ursache, daß leere Flaschen, in welchen Wein enthalten war, einen eigenthümlichen Geruch haben, wenn sie nicht gehörig gereinigt worden sind.

Der Alkoholgehalt des Weines ist sehr verschieden und es läßt sich annehmen, daß selbst Weine von einer Spielart der Pflanze an verschiedenen Orten gewachsen verschiedene Menge desselben enthalten, wie dieses

in den verschiedenen Jahrgängen, je nach der Menge des gebildeten Zuckers, unbedingt der Fall ist. Verschiedene Chemiker haben sich mit der Ermittlung des Alkoholgehaltes des Weines beschäftigt; von den erhaltenen Resultaten theilen wir nachstehende mit:

es enthält in	Volumenprocenten		Gewichtsprocenten	
	nach Brande,	nach Fontenelle,	nach	Christison.
Portwein	19,82—24,95	"	"	"
" schwacher	"	"	"	14,97
" Mittel von 7 Weinen	"	"	"	16,20
" starker	"	"	"	17,10
" weißer	"	"	"	14,97
Madeira	18,00—22,61	"	"	"
" rother	17,04	"	"	"
" lange in oßind. Kellern gelegen	"	"	"	14,09—16,90
Madre de Xeres	"	"	"	16,90
Sherry	17,00—18,37	"	"	"
" schwacher	"	"	"	13,98
" Mittel von 13 älteren Sorten	"	"	"	15,37
" starker	"	"	"	16,17
" Mittel von 9 in Oßind. gelegenen	"	"	"	14,72
Cap Madeira	16,77	"	"	"
" Muskat	17,00	"	"	"
Teneriffa, lange in Calcutta ge- legen	"	"	"	13,64
Constantia	18,29	"	"	"
Lacrymã Christi	18,24	"	"	"
Cercial	"	"	"	15,15
Lissabon	17,45	"	"	16,40
Calcavello	16,76	"	"	"
Weißer Heremitage	16,14	"	"	"
Annantillado	"	"	"	12,63
Malaga	15,95	"	"	"
Moussillon	15,96	"	"	"
Claret, 1811r	"	"	"	7,72
" ord. beste Sorte	"	"	"	8,99
Roban 1825r	"	"	"	7,61
Chateau Latour 1815r	"	"	"	7,78
Syracusa	14,15	"	"	"
Rother Bordeaux	12,00—15,11	14,73	"	"
Rivesaltes	"	21,80	"	9,31
Malmsey	"	"	"	12,86
Tinta	12,32	"	"	"
Bourgogne	11,00—12,32	"	"	"
Graves	11,84	14,75	"	"
Champagner, weißer	11,84	"	"	"
" rother	10,65	12,20	"	"
Frontignan	11,84	"	"	"
Cote rotie	11,36	16,90	"	"
Rheinwein	8,00—13,31	"	"	"
" Rüdeshheimer bester	"	"	"	8,40
" gewöhnl.	"	"	"	6,90
" Hambacher	"	"	"	7,35
Tofayer	10,46	"	"	"
Lapalme	"	20,93	"	"
Lunel	"	18,10	"	"
Carcaffone	"	17,22	"	"

Nach Fabbroni's Annahme ist der Alkohol nicht fertig gebildet in dem Wein, und dieser Naturforscher suchte diese Annahme dadurch als richtig hinzustellen, weil der Wein bei der Sättigung mit Pottasche keinen

Alkohol abscheide, was doch in einer selbst sehr verdünnten Lösung von Weingeist in Wasser stattfindet; er betrachtete deshalb den Weingeist als ein Produkt der Destillation. Brande wies jedoch nach, daß der durch basisch essigsaures Bleioryd vom Extraktivstoff befreite Wein bei der Sättigung mit Pottasche Weingeist abscheide, und Gay-Lussac zeigte später, daß bei gewöhnlicher Temperatur in einem luftleeren Destillirapparat mit künstlich abgekühlter Vorlage aus Wein gewöhnlicher Alkohol überdestillire; doch läßt es sich von therapeutischem Standpunkt aus annehmen, daß der Alkohol in einem natürlichen Wein in einer eigenthümlichen Mischung befindlich ist, welche die von dem gewöhnlichen Weingeist abweichenden Wirkungen auf den thierischen Organismus bedingt.

Der Wein wird in den Apotheken zur Bereitung verschiedener Heilmittel gebraucht entweder als Ausziehungsmittel oder als Lösungsmittel, angewendet, zu welchem Zweck gewöhnlich Malaga wein, *Vinum hispanicum s. malacense*, zuweilen aber auch weißer und rother Franzwein *Vinum gallicum album und rubrum*, wohl auch Rheinwein, *Vinum rhenanum*, benützt wird. Für gewisse medicinische Zwecke wird aber auch der Genuß gewisser Weinsorten vorgeschrieben. — Die süßen Weine, welche von den Verdauungsorganen am besten vertragen werden, sind sehr belebend, excitirend, nervenstärkend und wegen ihres Zuckergehaltes sehr nährend, des bedeutenden Alkoholgehaltes aber wegen erbigend und leicht berauschend. Hierher gehören die spanischen und italienischen Weine, Malaga, die Muskat-, Alifant-, Syrafus- und Cyprienweine, der Trebbiano, Frontignan, die Kanariensekte, die Kapweine, der Tokayer und die seg. edlen spanischen, italienischen und französischen Weine, wie Xeres, Pedro Ximenes, Madeira, Crénache, Malvoisir, Tinto, Lacryma Christi u. s. w.; sie passen bei großer vitaler Schwäche, *Tubus nervosa*, *Marasmus* und *Graugraena senilis*, nervösen Unterleibsfrämpfen, Kardialgien und asthmischer, retrograder Sicht und werden von Hypochondristen gut vertragen. — Die rothen Weine zeigen vermöge ihres Gerbstoffgehaltes zusammenziehende und tonische Eigenschaften, erbigend indessen bedeutend und müssen bei Unterleibsplethora, aktiven Hämorrhoiden und entzündlicher Diathese gänzlich gemieden werden. Hierher gehören die verschiedenen Bordeauxweine, wie St. Julien, Cantarac, Emilion, Chateau Margear, Lafitte, Latour, Larose, Haut-Brion u. s. w. die Rhoneweine, wie Hermitage rouge, die Roussillonweine, wie Tavel, die Burgunderweine, wie Volney, Macon, Chambertin, Romanée, Clos-Begeaut, ferner der spanische Pontac, der portugiesische Portwein und der zwischen Roth- und Rheinweinen stehende deutsche Asmannshäuser; sie eignen sich bei einem Zustand von Erschlaffung in dem reproduktiven System, namentlich bei Blennorrhöen der Respirations-, Harn- und Geschlechtsorgane, Unterleibsverschleimungen, Schleimflüssen in dem Darmkanal, wo sie zusammenziehend und stärkend auf die erschlaffte Faser wirken. — Die weißen Weine zerfallen in die französischen und die deutschen; die ersteren erheben gleichmäßig die sensiblen und irritablen Functionen und sagen schwachen Digestionsorganen zu. Hierher gehören die weißen Burgunder Weine, wie Mersault und Montrachet, die weißen Bordeauxweine, wie die verschiedenen Gravesarten, die Sauternes, zu welchen der Haut-Barsac, Haut-Preignac und St. Bris gerechnet werden, und der Hermitage blanc; sie eignen sich vorzüglich bei der Convalescenz nach schweren Uebeln, sind sehr gute Tischweine und nach Sundein bei Dyskrasien, Racherien, Rhachitis, Atrophie,

Scrophulosis und Scorbut besonders vorzuziehen. Die weißen deutschen Weine erhitzen zwar nicht so sehr wie die französischen, werden jedoch wegen vorherrschender Säure nicht so gut von den Digestionsorganen vertragen, erregen bei Atonie der ersten Wege leicht Eodbrennen, saures Aufstoßen, Magenweh, Darm Schmerzen und Diarrhöe, begünstigen im Uebermaß genossen die Steinbildung und die Gicht. Hierher gehören die Nectar-, die Nar- und Moselweine, die Mainweine, wie Stein- und Keistenweine, Hochheimer, Koftheimer u. s. w.; und die Rheinweine, wie Johannisberger, Liebfrauenmilch, Rüdesheimer, Geisenheimer, Niersteiner, Markobrunner u. s. w.; sie sind Excitantien für das Nervenleben, besonders in seiner irritablen Sphäre, in typhösen Fiebern und chronischen Neurosen; die jungen, so wie die stark säurehaltigen Saal-, Elb- und schlesischen Weine sind jedoch gänzlich zu meiden. — Die mouffirenden Weine wirken rasch belebend und belebend, ohne zu erhitzen, auf die höheren sensiblen Organe sehr erheiternd und vermöge ihres Kohlensäuregehaltes beruhigend auf die Magenerven, besonders bei Krampfbrechen und Kardialgie, und zugleich diuretisch.

Die Weine sind sehr verschiedenen Verfälschungen ausgesetzt, die sich nicht immer durch chemische Agentien entdecken lassen, wie z. B. die mit anderen, geringeren Weinsorten, welche nur von Geübten durch die Geruchs- und Geschmacksorgane erkannt werden. Ein geringer Gehalt von Essigsäure, welcher sich in jedem Wein zeigt, ist dadurch bedingt, daß ein Theil des Weinalkohols bei der Gährung und beim Lagern in nicht vollkommen angefüllten Gefäßen durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffgases oxydirt worden ist; ein Wein ist aber immer um so besser, je weniger er Essigsäure enthält und je schwächer er die Lackmüstinktur röthet. Ist aber die Säuerung bedeutender, so werden oft von den Weinhändlern verschiedene Mittel zur Entfernung derselben angewendet. Die unschädlichste Verbesserung der Weine in dieser Beziehung ist noch diejenige, bei welcher die vorhandene Essigsäure durch Alkalien oder Erden neutralisirt wird. Die auf solche Weise entsäuerten Weine haben eine dunkel grünliche Farbe und einen, wenn auch nicht sauren, doch etwas unangenehmen Geschmack; ist die Neutralisation mit Kali oder Natron vorgenommen worden, so läßt sich dieses leicht an dem Geschmack der essigsauren Salze in dem Rückstand beim Verdunsten des Weines erkennen, und nach Dejeur sollen solche Weine bei der Vermischung mit salzsaurem Kalk eine Trübung geben, die aber nur dann eintreten kann, wenn Alkali im Ueberschuß vorhanden ist, was jedoch nur selten der Fall sein wird; besser ist es, den wässerigen Rückstand von der Verdunstung des Weines mit Schwefelsäure vermischt der Destillation zu unterwerfen, wo die Essigsäure übergeht und leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden kann. Die Abstumpfung der Essigsäure in den Weinen mit Kalk, wodurch aber diese leicht zur Zersetzung und Fäulniß geneigt werden, läßt sich leicht an dem bedeutenden Niederschlag erkennen, den oxalsaures Kali oder Ammoniak darin hervorbringt; ein Niederschlag entsteht aber wegen des vorhandenen weinstein-sauren Kalkes immer, ist aber bei weitem geringer in reinen, als in mit Kalk entsäuerten Weinen. Ist Magnesia zur Entsäuerung der Weine angewendet worden, so läßt sich diese durch den Niederschlag erkennen, den ätzende Laugen in solchen Weinen verursachen; ein Niederschlag entsteht zwar auch in unverfälschten Weinen durch die Gegenwart der weinstein-sauren Kali-Thonerde, aber die gefällte Thonerde ist ungemein leicht in einem geringen Uebermaß des Fällungsmittels löslich, was bei der

Magnesia nicht der Fall ist. — Eins der gefährlichsten und strafbarsten Entsäuerungsmittel der Weine ist die Bleiglätte oder das Bleioxyd; dieses bildet nämlich mit der Essigsäure ein leicht lösliches Salz, welches einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack hat und deshalb Bleizucker genannt wird; das Bleioxyd löst sich selbst in sehr verdünnten essigsauren Flüssigkeiten und deshalb auch in essigsäurehaltigem Wein auf, und dieser verliert dadurch seinen sauren und erhält mehr einen süßlichen zusammenziehenden Geschmack. Es ist kaum glaublich, daß in unseren Tagen eine derartige Vergiftung des Weins noch vorkommen könne, da nicht allein der Geschmack, sondern auch die chemischen Reagentien das Vorhandensein des essigsauren Bleioxydes erkennen lassen, muß aber doch in der neueren Zeit wieder vorgekommen sein, da eine deutsche Regierung vor nicht langer Zeit sehr strenge Verordnungen in dieser Beziehung erlassen und die gedrohten Strafen in Ausführung gebracht hat. Am Ende des vorigen Jahrhunderts, wo die Kenntniß der chemischen Reagentien noch unvollkommener war, muß diese Verfälschung des Weins öfter vorgekommen sein, der erst durch Hahnemann's Weinprobe (s. S. 297 und 298 d. B.) gesteuert wurde. Noch sicherer ist aber die Gegenwart von Blei in den Weinen dadurch nachzuweisen, daß man sie mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron vermischt und den abgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die geringste Menge von vorhandenem kohlensaurem oder schwefelsaurem Bleioxyd durch die entstehende schwarze Färbung verrathen wird. Will man das Blei aus bleihaltigen Weinen im metallischen Zustand nachweisen, so dampft man eine größere Menge bis zur Trockne ab und schmilzt den Rückstand für sich oder mit der doppelten Menge schwarzem Fluß vermischt in einem irdenen Tiegel bei heftigem Feuer zusammen; nach dem Erkalten findet sich das Blei auf dem Boden des Tiegels zu einem Korn zusammengesmolzen. Schwefelwasserstoffammoniak kann man nicht als Reagens auf Blei in Weinen benutzen, da diese beim Vermischen mit alkalischen Flüssigkeiten selbst mit alkalischen Mineralwässern eine braune Farbe annehmen und ein schwarzer Niederschlag gebildet wird, der zum Theil vom Farbstoff des Weines, zum Theil aber auch von Eisen- und anderen Metalloxyden herrührt. (Vereiti will sogar in dem in der Nähe Roms wachsenden Wein neben Eisen auch Kupfer als Normalbestandtheil gefunden haben, wovon nur ersteres durch Digestion mit thierischer Kohle dem Wein entzogen wird, während das Kupfer dabei in einem eigenthümlichen, unbekanntem Zustand in dem Wein gelöst bleibt, indem es in diesem weder durch Eisencyanidkalium noch durch blankes Eisen, sondern nur in der mit verdünnter Salpetersäure behandelten Asche des eingedampften und verbrannten Weins durch jene Reagentien nachzuweisen ist. Es ist daher bei Untersuchung anderer Weinsorten auch die Aufmerksamkeit auf einen etwaigen Gehalt von Kupfer zu achten). — Es ist jedoch nicht immer dem Weinhändler bei dem Nachweisen eines Bleigehaltes seiner Weine die Schuld hierüber zuzuschreiben, da oft absichtslos Blei in den Wein kommen kann, der auf Flaschen aufbewahrt wird. In vielen Haushaltungen und Weinhandlungen herrscht nämlich der schlechte Gebrauch, benutzte und zur weiteren Aufbewahrung dienende Flaschen durch Schütteln mit Wasser und Bleischrot zu reinigen; diese setzen sich mitunter sehr fest in dem engen Raum des Bodens, wo sie wegen der gewöhnlichen dunkleren Färbung dieses Theiles der Flasche nur bei sehr vorsichtiger Beschauung erkannt werden. Bleiben nun einzelne Schrotkörner in der Flasche sitzen

und wird auf diese ein säurehaltiger Wein gefüllt, so löst sich beim längeren Liegen etwas Blei auf und vergiftet so den Wein. Dem Verf. ist in dieser Beziehung ein Fall bekannt, wo ein sonst ganz guter Wein in einer Flasche sich sogleich beim Genuß als sehr stark bleihaltig zeigte, das Blei durch Reagentien in reichlicher Menge nachzuweisen war und bei Untersuchung der Flaschen etwa zehn Schrotkörner fest in dem Boden der Flasche sitzend gefunden wurden; auch fand er bei der Untersuchung mehrerer leerer Weinflaschen aus Wirthshäusern Schrotkörner in dem Boden, die so fest saßen, daß sie nur beim Zerbrechen der Flasche herausgenommen werden konnten. Es läßt sich hieraus gewiß entnehmen, daß durch Genuß von Wein entstandene Bleivergiftungen nicht immer durch absichtliche Entsäuerung des Weines mit Bleiglätte verursacht sind, sondern ihr Grund auch in dem erwähnten Gebrauch von Bleischrot zu suchen ist, weshalb vielleicht jene im Jahr 1845 nach dem Genuß von Wein vorgekommenen plötzlichen Todesfälle mehrerer Personen in Jessen auf diese Weise erklärlich werden. Noch viel verwerflicher ist der Gebrauch des Bleischrotes zur Reinigung irdener Krüge, die zur Aufbewahrung von Weinen oder leicht säurenden Bieren benutzt werden sollen; hier ist es nicht die Gefahr des Festsitzenbleibens einzelner Körner, sondern die durch die rauhe Oberfläche bedingte Abreibung des Bleies, welches nun an den Wänden sitzen bleibt und durch die ungemaine Vertheilung um so löslicher wird. Blei kann sich aber nur in blanken Weinen vorfinden und nicht, wie einmal von einer Seite behauptet wurde, in rothen Weinen; der Verf. hat sich in Beziehung auf letztere durch mehrere Male wiederholte Versuche überzeugt, daß beim Versetzen rother Weine mit so viel Bleizucker oder Bleiesig, daß nicht aller Farbstoff abgeschieden wird, in der vom Niederschlag abfiltrirten hellen Flüssigkeit durchaus keine Spur von Blei nachzuweisen war, und dieses erst dann nachweisbar wurde, nachdem der Wein durch weiteren Zusatz von Bleisalz entfärbt worden, also kein Rothwein mehr war.

Bei der Untersuchung von Weinen muß man auch seine Aufmerksamkeit auf einen Gehalt von arseniger Säure nehmen, worauf Runge in seiner technischen Chemie der nützlichsten Metalle, Berlin 1838 S. 276—278 hinweist. Wird nämlich der Wein mit einem arsenikhaltigen Schwefel geschwefelt (s. unten), so kann jener durch die gebildete arsenige Säure vergiftet werden. Man muß daher die Weine, welche nöthigen Falles noch durch Chlor zu entfärben sind, auf die unter dem Artikel „Arsenige Säure“ S. 236 ff. angegebenen Weisen untersuchen. Runge ist der Meinung, daß die selbst beim mäßigen Genuß gewisser Weine entstehenden Uebelkeiten und Kopfschmerzen nicht allein der schwefeligen Säure, sondern auch der arsenigen Säure zuzuschreiben seien und macht dabei noch aufmerksam, daß die Weinhändler nicht jeden Schwefel für gleich tauglich finden und dieses seinen Grund in der Erfahrung haben möge, daß  $\frac{1}{1000}$  arseniger Säure in Most gelöst die Gährung gänzlich unterdrückt, also auch ein arsenhaltiger Wein weniger Neigung zum sog. Umschlagen hat. Ein Arsengehalt des Weines kann aber auch durch die erwähnte Reinigungsmethode der Flaschen mit Bleischrot herbeigeführt werden, indem diese sehr häufig Arsen enthalten, welches sich bei der Drydation und Lösung des Bleies ebenfalls oxydirt und löst.

Die Rothweine sollen zuweilen mit Alaun versetzt werden, um ihnen einen zusammenhängenden Geschmack zu ertheilen, und als Prüfungsmittel für diese Verfälschung sind der stark zusammenziehende Geschmack, die Niederschläge durch salzsauren oder salpetersauren Baryt und kohlen-sauren Ammoniak

und die Darstellung der Alaunkrystalle angegeben, indem man den Wein bis zum vierten Theil verdunstet und mit Alkohol vermischt der Ruhe überläßt. Die Bildung der Alaunkrystalle in ihrer eigenthümlichen Form ist wohl als das sicherste Erkennungsmittel zu betrachten, weil die durch Barytsalze oder kohlensaures Ammoniak entstehenden Niederschläge keine Eigenthümlichkeit für die Verfälschung mit Alaun zu betrachten sind, indem die Thonerde als ein Bestandtheil des Bodens, auf welchem die Weinpflanze wächst, zum Theil in den Saft der Trauben und deshalb in den Wein mit übergeht; so fand Pfeffer in sonst untadelhaftem Bisporter Wein in 100 Unzen neben 100 Gran äpfelsaurer und essigsaurer Magnesia auch 22 Gran salzsaure Thonerde, und aus Moselwein und Markobrunner wird durch Magnammoniak ein röthlich brauner flockiger Niederschlag gebildet, der hauptsächlich aus Thonerde mit einer sehr geringen Menge Eisenoryd und einer braun gefärbten vegetabilischen Substanz besteht.

Die rothen Weine sind sehr häufig blanke, durch gewisse Stoffe gefärbte Weine oder wohl durchaus Kunstprodukte aus Wasser, Weingeist, Farbstoff u. s. w. Cadet de Gassicourt und nach ihm Nees v. Esenbeck schlagen Alaun und Zusatz von kohlensaurem Kali als das beste Erkennungsmittel einer künstlichen Weinfärbung vor, indem ächte Rothweine dabei einen Niederschlag geben, der, wenn er noch in der Flüssigkeit betrachtet wird, eine schmutzig graue, mehr oder weniger ins Rothe sich neigende Farbe und nur bei gewissen jungen Weinen einen ins Grüne gehenden Schein hat, während der mit Klatschrosen (*Flores Rhoeados*) gefärbte Wein einen bläulich-grauen, der mit Beeren von *Ligustrum vulgare* einen violettblauen, der mit Heidelbeeren gefärbte einen noch mehr ins Blaue gehenden, der mit Atrichbeeren und mit Kirschen gefärbte einen violetten, der mit Blauholz gefärbte einen violettgrauen, und der mit Scharlachbeeren oder Fernambuk gefärbte einen rosenrothen Niederschlag giebt. Nach Chevallier wird auch die Farbe eines ächten Rothweins durch kohlensaures Kali ins Boueillengrüne oder Bräunlichgrüne umgeändert. Später schlug Vogel eine Bleizuckerlösung zur Erkennung des Farbstoffes vor, indem diese in ächten Rothweinen einen grünlich-grauen, in durch andere Farbstoffe gefärbten Weinen anders farbige Niederschläge giebt, was jedoch keine sicheren Resultate gewährt. In neuerer Zeit hat endlich Jacob gefunden, daß zur Erkennung und Unterscheidung der verschiedenen zur Färbung der Weine dienenden Farbstoffe einerseits basisch essigsaurer Bleioryd und andererseits schwefelsaure Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak hinreichend sind, und dadurch nachstehende Resultate erhalten:

Natürlicher Rothwein	Bläulichgrauer Niederschlag	Grünlicher Niederschlag
Campecheholz	Blauer Niederschlag	Dunkelvioletter Niederschlag
Fernambukholz	Weinrother Niederschl.	Rosenrother Niederschlag
Klatschrosenblumen	Schmutzig grauer Niederschlag	Grauer Niederschlag
Atrichbeeren-saft, frischer	Bläulich grauer Niederschlag mit violetter Flüssigkeit	Hellvioletter Niederschlag
" gegohrner	Schön grasgrüner Niederschlag	

Fliederbeeren	Schmutzig grüner Niederschlag	Bläulich grauer Niederschlag
Ligusterbeeren	Schmutzig grauer Niederschlag	Hellgrüner Niederschlag
Lactmus	Bräunlich grauer Niederschlag	Rosenrother Niederschl.

Ist letzterer, der Lactmus, nur in geringer Menge im Wein enthalten, so wird er nicht durch die Reagentien niedergeschlagen, wohl aber beim vorsichtigen Verdampfen und Lösen des Extractes in wenig destillirtem Wasser.

Nach Nees v. Esenbeck rührt die schwarzblaue Farbe der Trauben von einem purpurrothen, auf der inneren Seite der äußeren Fruchthülle sich absondernden Farbstoff her, der auf die Weise isolirt wird, daß man die trocknen Hülsen mit Weingeist von 80 % digerirt, die bräunlich gefärbte, durch Säuren hochroth und durch Alkalien grün werdende Tinktur verdunstet, das dunkelrothe, nur schwach sauer reagirende Extract durch Behandlung mit Aether von einem Hartharz befreit und den ungelösten Theil mit absolutem Alkohol so oft behandelt, als dieser noch gefärbt wird, wobei Traubenzucker, Gerbstoff und etwas Farbstoff ungelöst bleiben; die geistige Lösung giebt beim Verdunsten eine purpurrothe, in dünnen Lagen durchscheinende, an der Luft Feuchtigkeit anziehende, sehr schwach sauer reagirende Masse und wird durch Säuren schön hochroth, durch Alkalien schön grün gefärbt und durch Alaun und kohlen-saures Kali wie der reine Rothwein graulich weiß niedergeschlagen. Dieser Farbstoff löst sich in wässrigem Weingeist leichter als in reinem Wasser, und wird deshalb von einem stärkeren Wein in größerer Menge aufgenommen als von einem schwächeren; da er nur durch die freie Säure roth erscheint, so ist es erklärlich, warum die edleren Weinsorten mehr violettroth, die geringeren Landweine, welche weniger Weingeist und mehr Säure enthalten, mehr hochroth erscheinen.

Die Weine sind mehreren Verderbnissen ausgesetzt. Die Bildung von Essigsäure sucht man schon von vornherein dadurch zu vermindern, daß man die Fässer, in welchen der Wein aufbewahrt werden soll, schwefelt, was auf die Weise geschieht, daß man Streifen von Leinwand oder Papier, welche in schmelzenden Schwefel eingetaucht worden sind (sog. Schwefeleinschlagn), in den Fässern verbrennt, wodurch die atmosphärische Luft und dadurch das Mittel zur Essigbildung entfernt wird. Jedoch muß das Schwefeln aus oben angegebenen Gründen mit arsenfreiem Schwefel und nicht zu stark geschehen, indem ein überschwefelter Wein nicht allein einen unangenehmen Geschmack hat, sondern auch üble Folgen verursacht. Man erkennt eine Ueberschwefelung des Weins daran, daß hineingelegtes blankes Silber sich darin braunroth oder schwarz färbt. — Zur Vermeidung der späteren Essigbildung ist es erforderlich, daß die Gefäße, in welchen der Wein aufbewahrt wird, immer voll sind, weshalb der durch Abdunsten im Faß sich verminderte Wein von Zeit zu Zeit ersetzt werden muß. Bei Fässern, von denen Weinproben weggenommen werden sollen und der weggenommene nicht durch anderen ersetzt werden kann, ist es gut, sie durch Hineinwerfen von gereinigten Kieselsteinen voll zu erhalten, was auch bei dem durch bloße Verdunstung verminderten Wein geschehen kann.

Die Weine bleiben mitunter nach beendigter Gährung und längerem Aufbewahren trübe; um sie hell zu machen oder, nach der Kunstsprache, zu schön en, bedient man sich der Hausenblase und verfährt dabei auf folgende Weise. Gute Hausenblase wird ganz klein geklopft, dann mit Wasser

eingeweicht und die Masse mit den Händen zu kleinen Kugeln geballt, die man in Wein einweicht und das Ganze so lange umrührt, bis es sich in eine durchsichtige Gallerte verwandelt hat, die man unter Umrühren mit so viel Wein vermischt, bis das Ganze die Consistenz eines dünnen Honigs angenommen hat, in welcher Form es als Klärungsmittel dient. Früher Wein kann auch auf die Weise geklärt werden, daß man Feuersteine von der Größe, daß sie ins Spundloch gehen, glühend macht und in den Wein wirft; nach 6 Wochen wird der Wein abgezogen und die Operation nöthigen Falles wiederholt; die Feuersteine sind dann mit einer dicken, klebrigen Substanz umhüllt und der Wein selbst hat an Stärke zugenommen und den Charakter eines älteren Weines angenommen. — Die Schönung durch Milch, wie sie vorgeschlagen ist und wohl auch an manchen Orten in Ausführung gebracht wird, ist zwar zweckentsprechend, verdünnt aber den Wein durch das Wasser der Milch.

Dieserigen Weine, welche reich an Extraktivstoff und Farbstoff sind, auch viele dicke, schwere, klebrige Hefen absetzen, wie die rothen Weine, gehen schneller in die Säuerung über, als diejenigen Weine, die aus kälteren Gegenden stammen; so können die Rheinweine, welche wenig Extraktivstoff und noch weniger Zucker und schleimige Theile enthalten, bei zweckmäßiger Behandlung über ein Jahrhundert erhalten werden. Die spontane Säuerung kann nur dadurch abgehalten werden, daß der Wein seinem Temperaturwechsel und insbesondere seinem Zutritt der Luft ausgesetzt ist. — Eine andere Krankheit des Weins besteht in dem sog. Schwerverden oder Fettwerden, welches nach François von dem im Wein enthaltenen Gliadin herrührt, und sich durch Anwendung einer Gerbstofflösung, wodurch das Gliadin niedergeschlagen wird, beseitigen läßt; nach der Fällung wird durch die Hausenblasenlösung der überflüssig zugesetzte Gerbstoff gefällt und hierdurch der Wein zugleich geschönt. Nach Duflös soll das Fettwerden des Weines am zweckmäßigsten dadurch beseitigt werden, daß man dem Wein die unreifen Früchte von *Sorbus domesticus* in gepulvertem Zustand zusetzt, dann gehörig umschüttelt und stehen läßt; nach 14 Tagen bis 4 Wochen ist der Wein vollkommen klar und läßt sich ohne weitere Anwendung von Hausenblasenlösung auf Flaschen füllen. — Ein sicherer Vorbote des baldigen Verderbens des Weines sind die sog. R ahnen, welche allen gegohrnen Flüssigkeiten zuzukommen und eine Vegetation zu sein scheinen; sie bilden sich in den Fässern, wie in dem Hals der Flaschen, in welchen Wein aufbewahrt wird, wenn jene nicht vollständig angefüllt längere Zeit stehen bleiben, und können nur dadurch vermieden werden, daß man sie entweder immer voll erhält oder rasch hinter einander entleert. — Der Schimmelgeschmack des Weines, den er durch Aufbewahren in schlecht gereinigten Fässern erhält, wird durch Schütteln mit reinem, geruchlosem Olivenöl beseitigt.

In Beziehung auf die officinellen Weine ist noch Nachstehendes zu berücksichtigen. Der Malagawein hat eine gesättigt gelbrothe Farbe, einen süßen, kaum etwas bitterlichen Geschmack und ist wie alle südlichen Weine äußerst geistreich und schwer. Man ist der Meinung, daß er ein Kunstprodukt sei, jedoch hat er einen eigenthümlichen, jedem Weinkenner bekannten Grundgeschmack, der sich nicht durch die Kunst hervorbringen läßt; leider wird unter dem Namen Malagawein entweder nur ein mit anderen Weinen versetzter, nach der Kunstsprache lang gemachter Wein, oder auch nur ein Kunstprodukt in den Handel gebracht, weshalb für den pharmaceutischen und medicinischen Gebrauch der oben angegebene Rosinenwein vorzuziehen wäre, da dieser von mehr gleichmäßiger Beschaffenheit dargestellt werden kann. Der

weiße Franzwein besitzt eine weißlichgelbe, lichtgelbe oder gelbe Farbe, einen geistigen, belebenden Geruch und einen süßlichen, zugleich wenig säuerlichen, geistigen Geschmack und gewinnt durch Alter und gehörige Wartung an Güte, wird aber manchmal mit leichten Bayonner Weinen lang gemacht und durch spanische Weine verstärkt. Von den rothen Franzweinen nehmen die Bordeauxweine die erste Stelle ein, da sie nicht allein sehr reich an Zucker und Weingeist sind, sondern auch ein sehr edles Bouquet haben; sie erreichen den höchsten Grad von Vollkommenheit zwischen dem dritten und fünften Jahre, werden aber dann ranzig und erhalten statt ihres früheren angenehmen, schwach zusammenziehenden Geschmacks einen herben, unangenehmen. Die Rheinweine zeichnen sich, wenn sie aus guten Jahrgängen und von einem guten Gewächs stammen, durch einen Reichthum von Bouquet, das durch keine Kunst hervorgebracht werden kann, vor den süßlichen Weinen aus, sind aber ärmer an Zucker und Alkohol; sie haben einen etwas säuerlichen Geschmack, halten sich aber am längsten und verlangen dabei die wenigste Bemühung, denn ein edler, fürs Lager bestimmter Rheinwein braucht nur vier Jahre hinter einander auf frische Fässer gezogen zu werden und kann nachher 20 Jahre auf seinen Hefen liegen; den Rheinweinen nähern sich die Pfälzer Weine, die eher trinkbar werden, sich aber nicht so lange halten. Die Frankenweine haben zwar kein so angenehmes Bouquet wie die Rheinweine, sind aber dagegen reicher an Zucker und ärmer an Säure. Auch die rothen Osener Weine, welche an Stärke den Burgunder Mittelforten gleichen, aber arm an Zucker sind, kein angenehmes Bouquet und viel Säure haben, werden zuweilen zur Bereitung von Medicamenten benutzt. — Bley bemerkte an mehreren, theils französischen, theils rheinländischen Weinen, daß sie beim Stehen in angesenkten Flaschen nach einigen Tagen in einem mäßig temperirten Zimmer eine dunkle Färbung annehmen.

Bei der Untersuchung der Weine hat man seine Aufmerksamkeit auf Vermischung mit anderen gegohrenen Säften, namentlich mit Birnwein, Stachelbeerwein, Johannisbeerwein u. s. w., zu richten. Um diese Verfälschungen zu entdecken, wird der Wein bei vorsichtiger Erhitzung bis zur Syrupsdicke verdunstet und der Rückstand, zur Abscheidung des Weinstein, wieder in einer geringen Menge Wassers gelöst, worauf man beim neuen Verdunsten einen Syrup erhält, der bei etwaiger Vermischung mit oben genannten gegohrenen Säften den eigenthümlichen Geschmack und Geruch der Früchte besitzt; so giebt z. B. ein mit Birnwein vermischter Wein hierbei einen Rückstand, der sehr ausgezeichnet nach Birnmoft riecht und schmeckt, und bei der Verdunstung bis zur Trockne eine halb durchsichtige, sehr zuckerhaltige Masse hinterläßt. Nach Pagenstecher wird die Vermischung mit Obstweinen, welche sehr reich an Kalisalzen sind, am besten durch Platindlösung auf die Weise erkannt, daß man 8 bis 10 Unzen Wein verdunstet, den Rückstand mit 70procentigem Weingeist so lange auswäscht, als dieser noch etwas löst, dann das darin Unlösliche mit 3 Drachmen Wasser übergießt, das Ganze auf ein Filter bringt und das Filtrat mit Platindlösung vermischt; entsteht hierdurch nur ein geringer Niederschlag von Chlorplatinium, so war der Wein unverfälscht, da dessen Weinstein sich in geringer Menge im Wasser gelöst hat; bildet sich aber ein sehr reichlicher Niederschlag, so war Obstwein zugesetzt, dessen im Wasser leicht lösliche Kalisalze mit dem Platinchlorid das fast unlösliche Doppelsalz bilden.

Die Verstärkung der Weine durch Zusatz von Alkohol, was nicht selten geschieht, läßt sich chemisch nicht nachweisen; nur im Anfang ist sie für feine, geübte Gaumen erkenntlich, bei längerem Lagern verschwindet aber

auch der hervortretende Geschmack solcher Weine, die übrigens sehr berauschend wirken und leicht Kopfschmerzen erregen.

Der Aepfelwein oder Cider ist ein im nördlichen Frankreich und in einigen Gegenden Deutschlands sehr allgemeines Getränk, welches auf die Weise bereitet wird, daß man reife Aepfel, wenn auch nicht immer die besseren und öfters mehrere Sorten unter einander, zerquetscht und auspreßt, die ausgepreßte Masse mit heißem Wasser übergießt und nochmals auspreßt, und den Saft in Fässern im Keller der Gährung überläßt; diese tritt oft erst im März ein, und häufig wird die Flüssigkeit vor beendigter Gährung auf Flaschen gefüllt und verkorft, wo man dann den moussirenden Aepfelwein erhält.

Der Birnwein, Poirée oder Perry, wird wie der Aepfelwein dargestellt, hat aber durch die Kerne gewöhnlich einen weniger angenehmen Beigeschmack.

Der Meth, welcher schon von den ältesten scandinavischen Völkern als weinartiges Getränk benutzt wurde, wird auf die Weise bereitet, daß man 1 Theil Honig in  $2\frac{2}{3}$  Theilen kochendem Wasser auflöst und die Lösung mit verschiedenen aromatischen Stoffen, wie Gewürznelken, Muskatblüthen u. s. w. und einer Portion Malzschrot versetzt und durch ein hineingelegtes Stück geröstetes Brod, welches zuvor in Bierhefen getaucht wurde, in Gährung versetzt. Der Meth der Alten soll aus einer Infusion von getrockneten Schlüsselblumen, die mit Honig versetzt und in Gährung gebracht wurde, bestanden haben.

Durch Destillation gegohrener Flüssigkeiten erhält man verschiedene weingeisthaltige Flüssigkeiten, die unter verschiedenen Namen bekannt sind, und, obgleich in Beziehung auf Weingeistgehalt ziemlich gleich, einen verschiedenen Werth haben. Das aus Bier oder der gegohrenen Maische von Getreide erhaltene Destillat heißt Frucht-, Korn- oder Getreidebranntwein, das aus den gegohrenen Kartoffeln erhaltene Kartoffelbranntwein, das aus Wein oder Weihenbeseu erhaltene Wein- oder Franzbranntwein, Hefenbranntwein, Trester Schnaps, auch Cognac, das aus gegohrenen Pflaumen erhaltene Slivovitzka, das aus gegohrenen Kirschen erhaltene Kirschwasser, das aus gegohrenem Reis oder dem Samen der Areca-Palme erhaltene Arak, das aus gegohrenem Zuckersyrup gewonnene Rum, das aus gegohrenem Zuckerrohrsaft erhaltene Tassia oder Rattassia, das aus Aepfelwein gewonnene Aepfelbranntwein (ein ausgezeichnetes Surrogat des Cognacs, Obr.), das aus gegohrenen Wacholderbeeren gewonnene Wacholderbranntwein, Genièvre oder Gin u. s. w. Eine jede dieser verschiedenen Branntweinarten enthält neben Alkohol und Wasser ein eigenthümlich riechendes Del und nicht selten auch geringe Mengen von Essigsäure, Essigäther, Ammoniak, Blausäure oder andere ähnliche, theils präeristirende, theils erst im Proceß der Gährung erzeugt werdende, flüchtige Stoffe, welche den eigenthümlichen Geruch und Geschmack, so wie auch den merkantilen Werth derselben bestimmen.

Wird Weingeist über riechende oder aromatische vegetabilische Stoffe abdestillirt, so erhält man die destillirten Geiste (s. Tabellen), die einen Weingeistgehalt von 56 bis 80% haben und als äußerliche Heilmittel dienen; wird hingegen ein mehr verdünnter Weingeist über solche Stoffe so weit abdestillirt, daß das Destillat ohngefähr 35 bis 40% Weingeistgehalt hat, so erhält man die als Genußmittel dienenden Aquavite oder gewöhnlichen Schnapsarten, wie über Kümmel den Kümmelschnaps, über Pomeranzenschalen den Pomeranzenschnaps, über Pfefferminztraut den

Pfefferminzschnapps u. s. w., die sich je nach der Menge der aufgenommenen ölig-ätherischen Theile einfacher oder doppelter Kummel- u. s. w. Schnapps genannt und auch auf die Weise bereitet werden, daß man die ätherischen Oele in Weingeist auflöst und dann so viel weiches Wasser zusetzt, um den verlangten Grad von Stärke zu haben. — Sind die von dem Weingeist entweder bei der Destillation oder bei der Lösung aufgenommenen Stoffe von angenehmem Geruch, so stellen sie die wohlriechenden Wässer oder Geiste dar, wie Eau de Lavende, Eau de Cologne u. s. w., die als Parfümerien benutzt werden. — Wird dem gewürzten Brantwein oder Weingeist so viel Zucker zugefetzt, als er zu lösen vermag, so entstehen daraus die verschiedenen Arten von Liqueuren, bei deren Bereitung besonders darauf zu sehen ist, daß der Zucker mit vielem Wasser und lange gekocht wird, um seine Neigung zum Krystallisiren zu verlieren und an süßender Kraft zu gewinnen, und daß die Zuckerlösung kochend heiß mit dem gewürzten Weingeist vermischt wird, wodurch der Liqueur eine gleichsam ölartige Beschaffenheit und den Charakter eines hohen Alters annimmt.

#### Eigenschaften des Weingeistes.

Der reine, wasserfreie Weingeist ist eine farblose, wasserhelle, dünnflüssige und deshalb sehr bewegliche Flüssigkeit; sein spec. Gewicht ist bei  $+ 15^{\circ} = 0,7947$ , bei  $+ 17,88^{\circ} = 0,79235$ , bei  $+ 20^{\circ} = 0,791$  und bei  $78,44^{\circ} = 0,73869$ . Er hat einen durchdringenden und angenehmen geistigen Geruch, besonders beim Erwärmen, und einen scharfen, brennenden Geschmack, der durch Verdünnung mit Wasser bedeutend abnimmt, und dessen Schärfe dadurch bedingt ist, daß der Weingeist von den lebenden weichen Theilen, mit denen er in Berührung kommt, das Wasser bis zu dem Grade aufnehmen kann, daß sie absterben, und deshalb der Tod erfolgen kann, wenn der Weingeist verschluckt wird und bis in den Magen gelangt. Selbst im verdünnten Zustand kann er, im Uebermaß genossen, noch gefährliche Folgen haben, worüber oben bei den Wirkungen und der Anwendung des Weingeistes zu vergleichen. Der Weingeist ist ein Nichtleiter der Electricität und wird durch die Entladung der elektrischen Säule fast gar nicht zersetzt; er bricht stark das Licht und phosphorescirt beim Erwärmen im Dunkeln. Der Weingeist wird selbst bei den höchsten Kältegraden, die man bis jetzt hervorbringen konnte, nicht fest; selbst die durch verdunstende flüssige Kohlensäure, wobei nach Thilorier die Temperatur auf  $- 90^{\circ}$ , nach Bouillet aber nur auf  $- 72,5^{\circ}$  sinkt, stattfindende Wärmeentziehung war nicht hinreichend, ihn in den festen Zustand überzuführen; doch will ihn Hutton bei einer Temperaturerniedrigung bis auf  $- 79^{\circ}$  C. zum Gefrieren gebracht und dadurch in drei verschiedene über einander geschichtete Substanzen zerlegt haben; Thilorier beobachtete, daß ein Gemische von wasserfreiem Weingeist mit flüssiger Kohlensäure nach der Aufhebung des Druckes wahrscheinlich in Folge einer chemischen Verbindung erstarrte, aber schon bei  $- 67^{\circ}$  wieder flüssig wurde. Wasserhaltiger Weingeist verwandelt sich bei hohen Kältegraden in ein Gemenge von Weingeist und Eis. Der Weingeist dehnt sich nach Tralles durch den Einfluß der Wärme zwischen  $- 26^{\circ}$  und  $+ 37^{\circ}$  C. ziemlich gleichförmig aus und die Ausdehnung beträgt auf jeden Grad 0,000846 vom Volumen des Weingeistes; nach Bouillet zieht er sich auch unter dem Gefrierpunkt sehr regelmäßig zusammen und kann deshalb mit Sicherheit zur Bestimmung sehr niedriger Temperaturgrade benutzt werden (Weingeistthermometer). Der wasserfreie Weingeist kocht nach Gay-Lussac bei einem Luftdruck von 28" par. bei  $+ 78,41^{\circ}$  C., nach von Delin bei 27" par.

Barometerst. bei  $+ 77,323^{\circ}$  C., wobei die Temperatur abwechselnd bis zu  $\frac{1}{4}$  Grad fällt und steigt; er verwandelt sich hierbei in einen farblosen Dampf, welcher bei der Temperatur des kochenden Weingeistes den 400fachen, bei der des kochenden Wassers den 488fachen Raum des flüssigen Weingeistes einnimmt; das spec. Gewicht des Alkoholdampfes verhält sich zu dem des Wasserstoffgases bei gleicher Temperatur und Pression wie 23 : 1. Dieser Dampf ist höchst brennbar und verbrennt, wenn er mit Sauerstoffgas vermengt und durch den elektrischen Funken oder einen brennenden Körper entzündet wird, mit heftiger Explosion, wobei er sein 3faches Volumen Sauerstoffgas aufnimmt und sein doppeltes Volumen Kohlenäuregas und Wasser bildet. In hoher Temperatur, beim langsamen Streichen durch eine glühende Porcellanröhre, wird nach Saussure der Dampf von (wasserhaltigem, 87procentigem) Weingeist unter Abfezung von wenig Kohle in eine flüchtige, theils feinblättrig krystallisirte, theils flüssige, ölarartige, bräunliche, brenzlich benzöartig riechende, nicht in Wasser, aber in Weingeist lösliche Substanz und in Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum und Kohlenoxydgas verwandelt. Auch der flüssige Weingeist ist, weil er stets mit einer Atmosphäre seines Dampfes bedeckt ist, sehr brennbar und verbrennt ziemlich rasch und vollständig mit sehr großer Flamme, welche nur an ihrem oberen Rande leuchtet und daran gehaltene größere und kalte Gegenstände beruht; wasserhaltiger Alkohol brennt zwar schwieriger, aber mit mehr leuchtender Flamme. Aus den Produkten der Verbrennung und der Ermittlung seines Aequivalentengewichtes ist die Zusammensetzung des Weingeistes der Formel  $C_4 H_6 O_2$ , entsprechend berechnet worden, was durch die späteren Analysen von Duflos, Dumas und Boullay u. A. bestätigt wurde. Beim flammenden Verbrennen absorbiert der Weingeist 12 Aequiv. Sauerstoff und verwandelt sich in 4 Aequiv. Kohlenäure und 6 Aequiv. Wasser; wird er aber an einem Draht entzündet, auf welchen eine Platinspirale gesetzt ist, und nach eintretendem Glühen derselben die Flamme ausgeblasen, so glühet diese durch den anströmenden Weingeistdampf fort, wobei aber weniger Sauerstoffgas absorbiert und brenzliche Essigsäure (Lampensäure), Kohlenäure und Wasser gebildet wird; kommt er endlich mit Platinmoth oder im höchst verdünnten Zustand mit atmosphärischer Luft in Berührung, so nimmt er, ohne eine Verbrennungsercheinung (außer Temperaturerhöhung) zu zeigen, 4 Aequiv. Sauerstoffgas auf und verwandelt sich in 1 Aequiv. Essigsäure und 3 Aequiv. Wasser. In niedriger Temperatur erleidet der Weingeist durch den Einfluß der Luft keine andere Veränderung, als daß er aus dieser Wasser aufnimmt und selbst etwas Luft absorbiert.

Zum Wasser hat der Weingeist überhaupt eine große Verwandtschaft und mischt sich mit ihm in allen Verhältnissen unter Verdichtung und Wärmeentwicklung, mit Eis unter Temperaturerniedrigung. Die Anziehung zum Wasser ist so groß, daß er nicht allein bei gewöhnlicher Temperatur aus der umgebenden Luft Feuchtigkeit anzieht, weshalb der wasserfreie Weingeist auch in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muß, sondern auch nach Delin beim Kochen in offenen Gefäßen durch Wasseranziehung schwächer wird, und er mehrere in ihm unlösliche Substanzen aus Wasser und umgekehrt Wasser in Weingeist aufgelöste Substanzen niederschlägt. Die Verdichtung, die beim Vermischen von Weingeist und Alkohol stattfindet, nimmt in dem Maße zu, als mehr Wasser zugesetzt wird, bis das Gemische aus 100 Theilen Weingeist und 116,23 Theilen Wasser besteht, was nahe 1 Aequiv. Weingeist und 6 Aequiv. Wasser entspricht (wo dem Volumen noch 53,939 Th. Weingeist mit 49,836 Th. Wasser zu 100 Volumentheilen

vermischt sind und demnach die Verdichtung 3,775 Volumentheile beträgt); von diesem Punkt an wird die Verdichtung immer geringer, bis zuletzt eine scheinbare Vermehrung statt zu finden scheint. Der Weingeist erleidet durch die Vermischung mit Wasser, außer der Verdichtung in seinen Haupteigenschaften keine wesentliche Veränderung; ein geringer Wassergehalt erhöht nach Tralles den Kochpunkt nicht und nach Sommering ist Weingeist mit 2 bis 3% Wassergehalt sogar etwas flüchtiger als wasserfreier, wogegen 94procentiger eben so flüchtig wie dieser ist und bei der Destillation von 95procentigem anfangs ein schwächerer und zuletzt wasserfreier, bei der Destillation von weniger als 94procentigem aber anfangs immer ein stärkerer Weingeist übergeht. Die verschiedenen Arten des in den Apotheken gebräuchlichen Spiritus sind Mischungen von Weingeist und Wasser, die sich, wie bereits oben angeführt, als chemische Verbindungen von Weingeist mit  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 4 und 10 Aequiv. Wasser betrachten lassen, und deren Weingeistgehalt durch die aufgeführten Tabellen mittelst Ermittlung des spec. Gewichtes sowohl dem absoluten Gewicht als dem Volumen nach ermittelt wird.

Der Weingeist ist ein Auflösungsmittel sehr vieler Substanzen. Von den einfachen Stoffen löst er bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung Phosphor, Schwefel und Jod auf; die kochend gesättigte Lösung des Schwefels setzt diesen beim Erkalten in kleinen, körnigen, glänzenden, fast farblosen Krystallen ab, hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, hepatischen Geruch und wird durch Wasser getrübt; läßt man Weingeist und Schwefel in Dämpfen auf einander wirken, so bildet sich eine rothgelbe Flüssigkeit, welche deutlich einen durch Zersetzung von Weingeist gebildeten Schwefelwasserstoff enthält und wie eine gewöhnliche Schwefelwasserstofflösung die Metallsalze fällt. Die kochend gesättigte Lösung des Phosphors läßt beim Erkalten  $\frac{1}{2}$  Phosphor fallen und leuchtet im Dunkeln, besonders wenn sie mit Wasser vermischt wird; nach Grotthuf bilden die phosphorhaltigen Dämpfe dieser Lösung im Dunkeln eine mehrere Zoll hohe, schwach leuchtende, aber nicht wärmende Flamme, wenn man jene in einem langen, zur Hälfte angefüllten Glase in bis zu 80° C. erwärmtes Wasser taucht. Jod scheidet sich aus der braunen in der Wärme gesättigten Lösung in kleinen glänzenden Krystallen ab; beim längeren Stehen dieser Lösung bildet sich, besonders unter Mitwirkung von Wärme, Jodwasserstoffsäure und zuletzt nimmt die Flüssigkeit einen Aethergeruch an. Chlor und Brom bewirken eigenthümliche, unten zu beschreibende Zersetzungen des Weingeistes. Auf Kohle, Bor und Kiesel wirkt er nicht; er nimmt sein 23aches Volumen Cyangas und eine sehr große Menge Ammoniakgas auf. Er bildet mit Schwefelkohlenstoff eine Flüssigkeit, in der bei Zusatz eines Alkali's eine eigenthümliche, unten zu beschreibende Zersetzung eintritt. Durch Kalium und Natrium wird der Weingeist unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aether zersetzt. Mit Kali und Natron bildet er Lösungen, die anfangs farblos sind, beim längeren Stehen aber durch Bildung eines eigenthümlichen Körpers braun werden. Die erdigen Alkalien lösen sich nur sehr wenig, die eigentlichen Erden und Metalloryde gar nicht, die Schwefelalkalimetalle aber leicht in Weingeist. Durch die Säuren wird er in Aether verwandelt, der sich als ein den Salzbasen analoger Körper mit den Säuren sowohl zu sauren als neutralen Verbindungen (s. unten) vereinigen kann. Die leicht desoxydirbaren Säuren, wie Salpetersäure, Chlorssäure u. s. w., können aber auch auf den Weingeist in anderer Weise zersetzend wirken (s. Zersetzungsprodukte des Weingeistes). Der Weingeist löst viele Haloid- und Sauerstoffsalze, besonders solche, die an der Luft zerfließlich sind, und verbindet sich sogar mit mehreren in

bestimmten Verhältnissen zu krystallisirbaren Salzen, die von Graham, der sie zuerst darstellte, Alkoholate benannt wurden; der Weingeist spielt in diesen Verbindungen, von denen die mit Chlorcalcium, salpeterfaurer Kalkerde und Magnesia, Chlormangan und Chlorzink bekannt sind, die Rolle des Krystallwassers. Schwefelsalze, schwefelsaure Salze, Sauerstoffsalze mit leicht entweichendem Krystallwasser und in Wasser unlösliche Salze sind in Weingeist unauflöslich. Er löst alle Wasserstoffäuren mit einfachem oder zusammengesetztem Radikal, alle Aetherarten, die Pflanzenalkaloide, die meisten Zuckerarten, Harze, ätherische Oele, Wachs u. s. w. mehr oder minder leicht und stellt in diesen Lösungen eine Menge von Heilmitteln dar, von welchen die durch Ausziehung oder Destillation von Pflanzenstoffen erhaltenen in den Tabellen aufgeführt, die Lösung des Jodes S. 24, die der Schwefelsäure S. 175 und 176, die des Kali's S. 199 und 200, die des Ammoniak's (in Verbindung mit mehreren anderen Stoffen ätherischer oder extractiver Beschaffenheit) S. 275 bis 280, die des Eisenchlorürs S. 317, die des Eisenchlorides S. 321, die des eisenchloridhaltigen Salmiak's S. 325, die der Blausäure S. 417, und verschiedene andere oben unter Anwendung des Weingeistes angegeben sind. — Den Alkoholaten sich anschließende Verbindungen des Weingeistes sind die sogenannten Weingeistfirnisse, welches Auflösungen von Harzen in Weingeist sind, die beim Aussetzen an die Luft zu einem glänzenden, durchsichtigen, meistens noch Weingeist enthaltenden Körper austrocknen und dazu bestimmt sind, gewisse Gegenstände nicht allein mit einem glänzenden Ueberzug zu versehen, zu lackiren, sondern auch dieselben gegen den Einfluß der Luft und der Feuchtigkeit zu schützen. Zur Bereitung der Weingeistfirnisse, die häufig in den Apotheken verlangt werden, wendet man die glänzendsten und farblosesten Harze an; von den vielen Vorschriften hierzu scheinen nachstehende die besten zu sein:

- a) 6 Th. Sandarach, 3 Th. Mastix, 1 Th. Clemi,  $\frac{1}{4}$  Th. venetianischen Terpenthin, 4 Th. gröblich zerstoßenes Glas und 32 Th. Weingeist;
- b) 12 Th. Sandarach, 4 Th. Clemi, 2 Th. Anime, 1 Th. Camphor und 64 Th. Weingeist;
- c) 6 bis 8 Thl. Schellack, 3 bis 4 Th. Sandarach, 1 Th. venetianischen Terpenthin, 4 Th. Glaspulver und 60 Th. Weingeist;
- d) 8 Th. Schellack, 8 Th. Sandarach, 4 Th. Mastix und 80 Th. Weingeist.

Das Glaspulver verhindert bei der Digestion der Harze mit Weingeist das Zusammenkleben derselben und befördert dadurch die lösende Wirkung des letzteren; der Terpenthin bewirkt, daß der aufgetragene Firniß beim Trocknen etwas weich bleibt und keine Sprünge bekommt. Der beste Firniß wird aus Gopal erhalten, der sich jedoch schwierig in Weingeist löst; man soll nach Berzelius seine Auflösung am besten dadurch bewirken, daß man ihn im gepulverten Zustand mit Aether übergießt und damit so lange in Berührung läßt, bis er zu einer syrupdicken Masse aufgequollen ist, die man dann bis zum angehenden Sieden erhitzt und nach und nach mit kleinen Mengen warmem alkoholisirtem oder wasserfreiem Weingeist vermischt und umschüttelt, wo sich dann der Gopal zu einer farblosen Flüssigkeit löst, welche nach Belieben noch mit Weingeist verdünnt werden kann. — Die Färbung der Weingeistfirnisse mit Gelb geschieht durch Curcuma, Orlean, Safran oder Gummigutt, mit Roth durch Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Saflor und Alfannawurzel, mit Grün durch essigsaures Kupferoryd; will man sie undurchsichtig und zugleich farbig machen, so vermengt man sie durch

Zusammenreiben mit einer undurchsichtigen Farbe, wie mit Bleiweiß, Chromgelb, Zinnober, Berliner- oder Pariserblau, Indig, ausgeglühtem Kienruß u. s. w. — Der sog. Goldfirniß wird auf die Weise bereitet, daß man 4 Th. Körnerlack, 4 Th. Sandarach, 4 Th. Mastix, 4 Th. Glemi und 1 Th. Drachenblut in 192 Th. höchstrectificirtem Weingeist löst und den rothen Firniß mit einem anderen, in welchem statt des Drachenblutes dieselbe Menge Gummigutt gelöst ist, in dem Verhältniß mischt, daß die verlangte Farbe hervortritt.

Produkte von der Zersetzung des Weingeistes.

a. Zersetzung des Weingeistes durch Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Körper. Wird der Weingeist im verdünnten Zustand in der größtmöglichen Oberfläche dem Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffgases ausgesetzt, so geht er erst in zwei nicht saure Stoffe, in Aldehyd und Acetal, und diese endlich in Essigsäure über, wobei gleichzeitig Wasser, zuweilen auch Essigäther, aber niemals Kohlensäure gebildet wird. Beim Leiten von Weingeistdampf, der mit Sauerstoffgas vermengt ist, durch glühende Röhren oder beim Verbrennen des Weingeistes am Davy'schen Glühlämpchen bilden sich ganz analoge Produkte, nur geht die Drydation etwas weiter, indem man neben Essigsäure und Wasser auch Kohlensäure, Ameisensäure und zwei andere saure Produkte, die Aethersäure und Lampensäure erhält. Durch Behandlung des Weingeistes mit Braunstein und Schwefelsäure bilden sich Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyd und hiermit vermischt auch Aether und dessen Verbindungen mit Essigsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure. Durch Salpetersäure wird Aldehyd, Essigsäure und bei Ueberschuß auch Dralsäure gebildet. Chlorsäure und Bromsäure bedingen mit sehr heftiger Einwirkung die Bildung von Essigsäure und Chlor- oder Bromwasserstoffsäure. Ganz eigenthümlich ist noch die Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist, wenn die Säure Quecksilberoxydul oder Silberoxyd aufgelöst enthält, wobei sich bei energischer Einwirkung ein krystallinischer Niederschlag bildet, in welchem die Dryde mit einer stickstoffhaltigen Säure verbunden ist, die wegen der leichten, mit einem heftigen Knall verbundenen Zersetzung Knallsäure heißt. Wird rauchende Salpetersäure, mit der zehnfachen Menge starken Weingeist vermengt, so lange erwärmt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, so wird die Flüssigkeit nach Roussas tiefroth, jedoch ist die gebildete rothe Substanz noch nicht untersucht.

Der Aldehyd wurde zuerst von Döbereiner unter dem Namen Sauerstoffäther beschrieben und durch Destillation von concentrirter Schwefelsäure mit Braunstein und Weingeist dargestellt; Liebig wies aber nach, daß dieser Sauerstoffäther ein Gemische von zwei eigenthümlichen Körpern, dem Aldehyd und Acetal sey; es entsteht, außer in den oben angegebenen Fällen, bei der Zersetzung des Aethers in glühenden Röhren und bei der trocknen Destillation des Holzes. Man erhält den Aldehyd rein auf die Weise, daß man ein Gemische von 6 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser und 4 Th. Weingeist von 80% in einer wenigstens dreimal größeren Retorte mit luftdicht angelegtem Kühlapparat bei sehr gelinder Wärme der Destillation unterwirft, bis kein Schäumen mehr statt findet und 6 Theile Destillat übergegangen sind; dieses wird mit seinem gleichen Gewicht Chlorcalcium bis zur Hälfte und das Destillat nochmals über seinem gleichen Gewicht Chlorcalcium rectificirt, so daß man zuletzt nur 1½ Theile Destillat hat. Dieses besteht nun zum großen Theil aus Aldehyd und ist noch mit Weingeist, etwas Wasser, Essigäther und Ameisenäther vermischt; es wird mit seinem gleichen Volumen Aether vermischt und die

Mischung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, wo sich eine Verbindung von Ammoniak mit Aldehyd niederschlägt, die nach dem Waschen mit Aether an der Luft getrocknet wird. Man löst 2 Theile dieser Verbindung in 2 Theilen Wasser und übergießt die Lösung in einer tubulirten Retorte, an die ein mit Eis umgebener Kühlapparat luftdicht angefügt ist, mit einem Gemische aus vier Theilen Wasser und 3 Theilen Schwefelsäure, erhitzt vorsichtig und rectificirt das Destillat zweimal über seinem gleichen Volumen Chlorcalcium, wo man den Aldehyd wasserfrei erhält, bei einer 25 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur im Wasserbad. — Der Aldehyd bildet eine wasserhelle, farblose, das Licht brechende Flüssigkeit, ist bei + 18° C. von 0,79, in Dampfform von 1,532 spec. Gewicht und hat einen eigenthümlichen, ätherartigen, erstickenden Geruch; er siedet bei + 18° C., ist neutral, leicht entzündlich und mit weißer, blasser Flamme brennbar und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Weingeist und Aether; aus der wässrigen, aber nicht aus der weingeistigen Lösung, wird er durch Sättigen mit Chlorcalcium abgeschieden. An der Luft, besonders aber in Berührung mit Platinmoth, aber auch durch Einwirkung von Salpetersäure (unter Entwicklung salpetriger Säure) geht er in Essigsäurehydrat über; er löst Schwefel, Phosphor und Jod, und wird durch Chlor und Brom unter Bildung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in chlor- oder bromhaltige ölarartige Produkte verwandelt; in Berührung mit wässrigem Chlor oder verdünnter Schwefelsäure geht er in verdünnte Essigsäure über. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Aldehyd verdickt und braun, zuletzt scheidet sich ein schwarzes kohlenartiges Gerinnsel ab; durch Kalihydrat wird er in einen harzartigen Körper verwandelt (s. unten); mit Silberoxyd und Wasser erwärmt, reducirt er einen Theil des Drydes und bekleidet das Gefäß mit einem spiegelglänzenden Ueberzug von Silber, während in Flüssigkeit der andere Theil Silberoxyd in einer neugebildeten Säure, Aldehydsäure, gelöst ist. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Aldehyd, in der Wärme findet aber Wasserstoffentwicklung statt und es bildet sich ein Kalisalz, welches, abweichend von der durch Sättigung mit Ammoniak entstehenden Verbindung, bei der Erhitzung mit wasserhaltigen Säuren kein Aldehyd giebt. Der Aldehyd ist nach Liebig der Formel  $C_4H_2O_2$  entsprechend zusammengesetzt, unterscheidet sich also von dem Weingeist dadurch, daß er 2 Aequiv. Wasserstoff weniger enthält, woher auch sein Name durch Abreviatur von Alcohol dehydrogenatus gebildet worden ist; verdoppelt man die Formel, so erhält man die des Essigäthers. Liebig betrachtet den Aldehyd als das Drydhydrat eines hypothetischen Radikales, des Acetyls  $= C_4H_3$ , von dem zwar das erste Dryd  $= C_4H_3O$  noch nicht bekannt ist, aber das zweite Dryd in Verbindung mit Wasser die Aldehydsäure oder acetylige Säure  $= C_4H_3O + HO$  und das dritte Dryd die Essigsäure oder Acetylsäure  $= C_4H_3O + HO$  darstellt. — Läßt man den Aldehyd eine Zeitlang bei einer Temperatur von 0° stehen, so verliert er nach Fehling seine Mischbarkeit mit Wasser und verwandelt sich in lange, durchsichtige, eisartige Nadeln, welche eine zusammenhängende Masse bilden, die sich bei + 2° C. wieder in eine durchsichtige Flüssigkeit verwandelt, welche nun aber von schwächerem Geruch als der Aldehyd ist, erst bei + 94° siedet, mit Kalihydrat nicht braun wird, auf Silberoxyd nicht wirkt und sich nicht mit Ammoniak verbindet, aber dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Aldehyd hat, in Dampfform aber 3mal schwerer ist; er ist Glaldehyd benannt worden. — Läßt man reinen Aldehyd in verschlossenen Gefäßen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bilden sich nach Liebig lange, feine Nadeln oder weiße, durchsichtige, farblose Säulen, die bis zu

einem gewissen Zeitpunkte an Größe zunehmen und sich besonders dann zu bilden scheinen, wenn Körper mit unebener Oberfläche in dem Aldehyd liegen; diese Krystalle verschwinden zuweilen wieder in der Flüssigkeit, ohne daß man sie in der Auflösung nachweisen kann. Liebig hat diesen Körper Metaldehyd benannt; er krystallisirt in harten, zerreibbaren, vierseitigen Prismen, verdampft bei  $+ 12^{\circ}$  ohne zuvor zu schmelzen, und verdichtet sich dann in der Luft zu feinen, schneeähnlichen, leichten Flocken, löst sich nicht im Wasser, aber leicht im Weingeist, woraus er krystallisirbar ist, und hat nach Fehling dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Aldehyd. — Wird Aldehyd mit Ammoniak gesättigt, so scheidet sich eine krystallinische Verbindung, die von J. W. Döbereiner zuerst durch Sättigung seines Sauerstoffäthers mit Ammoniakgas dargestellt wurde und Liebig die Gelegenheit zur Entdeckung des Aldehydes gab. Die Darstellung dieser Verbindung, Aldehyd-Ammoniak oder Acetyloryd-Ammoniumoryd benannt, ist oben bei der Bereitung des Aldehydes angegeben. Es bildet farblose, durchsichtige, glänzende, spitze, rhombische Krystalle, welche das Licht stark brechen und leicht pulverisirbar sind; es schmilzt bei  $70$  bis  $80^{\circ}$  und destillirt im verschlossenen Raum unverändert, bei Luftzutritt mit Rücklassung eines braunen harzigen Körpers über; es ist entzündlich und verbrennt mit gelber Flamme; es riecht terpenthinartig, nimmt aber mit der Zeit den Geruch nach verbrannten Federn an, wobei es sich zugleich sowohl an der Luft als in hermetisch verschlossenen Gefäßen bräunt; nur unter einer Schicht Aether hält es sich längere Zeit, doch auch nicht auf die Dauer. Das Aldehyd-Ammoniak löst sich in jedem Verhältnis in Wasser zu einer alkalisch-reagirenden Flüssigkeit, auch in Weingeist, Acetal und Essigäther, aber nur wenig in gewöhnlichem Aether; eine concentrirte Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoryd einen leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löslichen Niederschlag, welcher Salpetersäure, Silberoryd, Ammoniak und Aldehyd enthält und beim Erwärmen mit Wasser Aldehyd und metallisches Silber giebt. Das Aldehyd-Ammoniak ist nach Liebig nach der Formel  $C_4H_3O + H_3N + HO$  zusammengesetzt; Berzelius betrachtet den organischen Bestandtheil der Verbindungen des Aldehydes mit Ammoniak und Kali als das Hydrat einer Säure, die er unteracetylige Säure  $= C_4H_3O$  nennt und im wasserhaltigen Zustand mit dem Aldehyd isomer ist und in diesen übergeht; das Aldehyd-Ammoniak benennt er dem zufolge unteracetylige saures Ammoniumoryd  $= H_3NO + C_4H_3O$ . — Wird Aldehyd mit Kalium gelinde erwärmt, so bildet sich unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas eine syrupsdicke Flüssigkeit, welche beim Verdunsten im luftleeren Raum ein weißes, schwach alkalisch schmeckendes, an der Luft sich nicht färbendes Salz, das unteracetylige saure Kali  $= KO + C_4H_3O$ , hinterläßt; die Lösung reducirt die Silbersalze in der Wärme und wird durch Säuren zerlegt, ohne daß man jedoch ein Freiwerden von Aldehyd beobachten kann. —

Wird der Aldehyd mit Kalilauge in Berührung gebracht, so bildet sich ein brauner, harzartiger Körper, das Aldehydharz, welches auch bei der Einwirkung von Kali auf Weingeist, Aether, aldehydhaltige Flüssigkeiten und Acetal entsteht; es löst sich in Kali und wird hieraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt; das Kali nimmt dabei, außer der sich nur unter gewissen Umständen bildenden Essigsäure und Ameisensäure, eine Säure auf, die Silbersalze ohne Aufbrausen reducirt. Das durch Wasser gefällte Aldehydharz besteht nach Liebig aus 65,68 Kohlenstoff, 7,08 Wasserstoff und 27,24 Sauerstoff, das durch Schwefelsäure gefällte und mit Weingeist gereinigte aus 73,55 Kohlenstoff, 7,76 Wasserstoff und 18,99 Sauerstoff; für

erefiere wäre etwa die empirische Formel  $C_3 H_2 O$ , für letzteres  $C_5 H_3 O$  zu berechnen. — Wird Kalihydrat mit einem Gemische von 1 Theil Aldehyd und 4 Theilen Wasser in einem Destillirapparat erhitzt, so geht eine im hohen Grade durchdringend geistig riechende, die Augen heftig schmerzende, brennbare und mit Wasser mischbare Flüssigkeit über und auf der alkalischen Flüssigkeit in der Retorte schwimmt eine weiche, gelbe oder gelbbraune Masse, welche leicht löslich in verdünnter Kalilauge und in Weingeist ist und daraus nach dem Sättigen mit einer Säure oder nach dem Verdampfen wieder erhalten werden kann; dieser Körper scheint bei Luftzutritt eine fortschreitende Veränderung zu erleiden; wird er trocken und in Pulverform bis auf  $100^\circ$  erhitzt, so tritt stets ein seifenartiger widriger Geruch auf und zuweilen entzündet er sich hierbei von selbst. — Das Verhalten des Aldehydes gegen Kalihydrat und das aldehydhaltiger Flüssigkeiten beim Vermischen mit etwas Ammoniak und Zusatz von so viel salpetersaurem Silberoxyd, daß keine alkalische Reaction mehr stattfindet, in der Wärme metallisches Silber abzuschcheiden, ist das einfachste und sicherste Erkennungsmittel desselben.

Der Acetal wurde von J. W. Döbereiner in Verbindung mit Aldehyd, Essigäther und Ameisenäther durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein dargestellt und als Sauerstoffäther beschrieben, später aber einfacher durch Einwirkung von Platinmoor auf Alkoholdämpfe darzustellen gelehrt. Man hängt in einer weithalsigen Flasche, deren Boden etwa 1 Zoll hoch mit Weingeist bedeckt ist, mittelst Bindfadeneze 3 bis 4 Uhrgläser auf, die mit einer etwa zwei Linien dicken Lage von befeuchtetem Platinmoor bedeckt sind, und läßt die lose bedeckte Flasche an einem warmen Ort mehrere Wochen lang stehen, in welcher Zeit die Flüssigkeit sehr sauer wird (s. Essigsäure, Darstellung durch Platinmoor S. 453), und neben unzersehtem Weingeist, Essigsäure, etwas Essigäther und Aldehyd den Acetal enthält. Die Flüssigkeit wird mit Kreide neutralisirt und der Destillation unterworfen, das Destillat aber zu wiederholten Malen mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, von dem der Weingeist und das Wasser angezogen wird, während sich der Acetal, Aldehyd und Essigäther als eine ätherartige Schicht abscheiden. Sobald das Chlorcalcium nicht mehr befeuchtet wird, unterwirft man das Gemenge in einer Retorte, in deren Tubulatur ein Thermometer eingesetzt ist, der Destillation, und wechselt die Vorlage sobald die Temperatur des Dampfes auf  $94^\circ C.$  gestiegen ist, wo dann reiner Acetal übergeht. Dieser bildet eine dünnflüssige, ätherartige, farblose Flüssigkeit, hat bei  $+20^\circ$  ein spec. Gewicht von 0,823, siedet bei  $+95,2^\circ$ , hat einen den Ungarweinen ähnlichen Geruch, löst sich in 6 bis 7 Theilen Wasser und in allen Verhältnissen in Weingeist und läßt sich mit einer weingeistigen Kalilösung vermischen, ohne sich selbst beim Erhitzen zu bräunen, die Mischung absorbiert aber an der Luft Sauerstoffgas und wird durch Bildung von Aldehydharz tief dunkelbraun; mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, wird der Acetal braun, schwarz und dick. Er ist der Formel  $= C_8 H_9 O_3$  entsprechend zusammengesetzt, wonach er als eine Verbindung von Aldehyd  $= C_4 H_4 O_2$ , mit Aether  $= C_4 H_5 O$  betrachtet werden kann, was durch das Verhalten gegen Alkalien und Schwefelsäure wahrscheinlich gemacht wird; er läßt sich aber auch bei Verdoppelung der Formel  $= C_{16} H_{18} O_6$  als eine Verbindung von 1 Aequiv. Essigsäure  $= C_4 H_4 O_3$  mit 3 Aequiv. Aether  $= 3 C_4 H_5 O$  betrachten.

Die Aldehydsäure oder acetylige Säure bildet sich bei der Erwärmung von wässerigem Aldehyd mit Silberoxyd und bleibt in

Verbindung mit Silberoxyd in der wässerigen Flüssigkeit gelöst; durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit erhält man die Aldehydsäure im verdünnten Zustand, wo sie Lackmus röthet und einen sauren, stechenden Geschmack besitzt; sie neutralisirt die Alkalien und Metalloryde, jedoch gelingt es nicht, die Salze im reinen Zustand darzustellen; die mit alkalischer Basis färben sich beim Abdampfen dunkelbraun und es bildet sich Essigsäure und ein dem Aldehydharz ähnlicher Körper; unter der Luftpumpe abgedampft erhält man sie mit gelber Farbe. Die charakteristische Eigenschaft ist die, mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte und unter Entwicklung eines die Augen stark angreifenden Geruches geschwärzt zu werden; vermischt und erwärmt man eine Auflösung von aldehydsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd, so scheidet sich ohne irgend ein Aufbrausen metallisches Silber oder Quecksilber ab und man findet nun in der Flüssigkeit essigsäuren Baryt. Aus der Entstehung der Aldehydsäure und ihren Uebergang in Essigsäure ist die Zusammensetzung der ersteren im wasserfreien Zustand der Formel  $C_4H_3O_2$  entsprechend angenommen worden.

Unter dem Namen Lampensäure oder Aethersäure wurde zuerst von Davy und Faraday eine Flüssigkeit beobachtet, die sich bei der glimmenden Verbrennung des Weingeistes an der Platinspirale der Davy'schen Glühlampe bildet. Man kann sie in größerer Menge gewinnen, wenn man die Glühlampe so unter einem Helm mit Ableitungsbrohr aufstellt, daß noch hinreichend Luft Zutreten kann, um die Verbrennung zu unterhalten; nachdem durch Anbrennen des Dochtes der mit Weingeist oder Aether gefüllten Glocke die Platinspirale glühend geworden ist, wird die Flamme so verlöscht, daß jene fortglüht und dann unter den Helm gebracht; es destillirt hierbei außer Lampensäure auch Essigsäure, Ameisensäure, Essigäther, Acetal, Aldehyd (der sich jedoch dem größten Theil nach verflüchtigt), unzerlegter Weingeist oder Aether und Wasser. Es ist höchst wahrscheinlich, daß sich zugleich Aldehydsäure bildet, da die höhere und niedere Oxydationsstufe des Acetyls, der Aldehyd oder Acetyloroxyhydrat und Essigsäure oder Acetylsäure auftreten. Die Flüssigkeit ist von Daniell und O'Connell näher, aber auch noch nicht vollkommen untersucht worden; nach Ersterem giebt sie nach der gelinden Verdunstung des Aethers oder Weingeistes ein saures Liquidum von 1,015 spec. Gewicht; sie war farblos, noch scharf, reizte Nase und Augen und schmeckte eigenthümlich sauer und brennend; sie reducirt Platinchlorid unter heftigem Aufbrausen, Silber-, Gold- und Quecksilbersalze und entwickelte in Berührung mit Manganyperoxid Kohlenensäure, was letzteres aber die Gegenwart von Ameisensäure anzeigt, die auch später von O'Connell nachgewiesen wurde. Später glaubte Daniell, daß die auch von ihm elementarisch zerlegte Lampensäure weiter nichts als Essigsäure sei, die durch die chemische Verbindung mit einem fremden Körper die Eigenschaft erhalte, auf die genannten Metallsalze reducirend zu wirken; auch die von ihm untersuchten lampensauren Salze zeigten sehr nahe die Zusammensetzung der essigsäuren. O'Connell hingegen erklärte sie für ein Gemische von Essigsäure und Ameisensäure; da aber die alkalischen Salze der Lampensäure dunkelbraun werden, und die Säure selbst beim Vermischen mit Schwefelsäure sich verdickt und dunkelbraun, beim Erhitzen schwarz färbt, so sind dieses Erscheinungen, die weder mit Ameisensäure noch mit Essigsäure hervorgerufen werden können, sondern bei der Aldehydsäure hervortreten. — Läßt man gewöhnlichen Salpeteräther, welcher ein Gemische von Aldehyd und salpetrigsaurem Aethylorxyd ist,

an der Glühlampe verbrennen, so setzt sich am Platindrath eine hellgelbe, harzähnliche, stickstoffhaltige Materie ab, die in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich ist und in der wässerigen Lösung bitter schmeckt, Curcuma röthet, nach Ammoniak riecht und auf Silber- und Quecksilbersalze reducirend wirkt.

Die Acetylsäure oder Essigsäure ist das Produkt der Drydation der vorher beschriebenen Körper, des Weingeistes, Aldehydes, Acetals und Aldehydsäure an der Luft oder der Einwirkung reducirbarer Dryde; über ihre anderweite Bildung, Darstellung in den verschiedenen Concentrationsgraden, Eigenschaften, Anwendung u. s. w. vergleiche man S. 445 bis 459 dieses Bandes.

Wenn Chlor auf das Acetylsäurehydrat =  $C_4H_3O_3 + HO$ , einwirkt, so wird nach Dumas der Wasserstoff der Säure durch Chlor verdrängt und eine neue Säure, die Chloracetylsäure oder Chloressigsäure, gebildet, welche das Hydratwasser in Verbindung enthält. Man stellt diese neue Säure auf die Weise dar, daß man in Flaschen von 5 bis 6 Liter, die mit Chlorgas angefüllt sind, 4,0 bis 5,4 Gramme reines Essigsäurehydrat giebt und das Ganze dem Sonnenlicht aussetzt; nach 24 Stunden finden sich die Wände des Gefäßes mit rhomboëdrischen Blättern und Krystallvegetationen bedeckt, die nach mehrstündigem Oeffnen der Flaschen mit wenig Wasser aufgelöst und ausgespült werden; die Lösung, welche außer der neu gebildeten Säure auch noch Essigsäure und gleichzeitig gebildete Salzsäure und Dralsäure enthält, wird im luftleeren Raum über Schwefelsäure und Kalihydrat verdunstet, wo zuerst die Dralsäure und dann die Chloracetylsäure krystallisirt; die letzte Mutterlauge wird mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt; hierdurch wird das Wasser zurückgehalten und die Dralsäure zerlegt, während zuerst Essigsäure und dann Chloracetylsäure übergeht, welche von der anhängenden Essigsäure dadurch befreit wird, daß man die Krystalle zwischen Papier eingeschlagen 24 Stunden im luftleeren Raum liegen läßt. Diese Säure bildet farblose rhomboëdrische Blätter und Nadeln, schmilzt bei 45 bis 46° und erstarrt bei 42° oder darunter, siedet bei 195 bis 200°, ist unverändert flüchtig und entwickelt einen sehr reizenden, erstickenden, den Athmungsorganen sehr beschwerlich fallenden Dampf; sie ist sehr zerfließlich in feuchter Luft, bleicht und zerstört die Haut unter Blasenziehen; die Lösung röthet die blauen Pflanzenfarben, wirkt aber nicht bleichend. Die Säure ist nach der Formel  $C_4Cl_3O_3 + HO$  zusammengesetzt und zerfällt bei der Erwärmung mit überschüssigen Alkalien in Formylchlorid (s. Holzgeist) und kohlen saure Alkalien oder man erhält Chlormetall und ameisen saures und kohlen saures Alkali. Ihre Salze haben im Aeußeren viel Aehnlichkeit mit den essig sauren Salzen, nur daß sie leichter zerlegt werden. Chloracetylsäures Ammoniak =  $H_4NO + C_4Cl_3O_3 + NO$  krystallisirt beim Verdampfen der mit Aezammoniak gesättigten Säure; mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, destillirt Formylchlorid und kohlen saures Ammoniak über. Chloracetylsäures Kali bildet beim freiwilligen Verdampfen der mit kohlen saurem Kali gesättigten Säure seidenartig feine, an trockner Luft unveränderliche, an feuchter zerfließende Krystalle und zerlegt sich beim Erhitzen mit schwacher Explosion; bei überschüssigem Alkali erhält man durch Zerlegung des sekundären Formylchlorides Chlorkalium und ameisen saures und kohlen saures Kali. Chloracetylsäures Silberoxyd,  $AgO + C_4Cl_3O_3$ , bildet beim Abdampfen der mit Silberoxyd gesättigten Säure im luftleeren Raum und bei Abschluß des Lichtes glänzende Blätter oder krystallinische Körner, ist wenig in Wasser löslich, verpufft beim Erhitzen und hinterläßt beim Benetzen mit Weingeist nach dem

Abbrennen reines Chlor Silber. Chloracetyl saures Methyloxyd, Chloracetyläther =  $C_4 H_5 O + C_4 Cl_3 O_3$ , durch Destillation eines Chloracetyl sauren Alkali's oder von der Säure selbst mit Weingeist und Schwefelsäure erhalten, scheidet sich beim Vermischen des Destillates mit Wasser als ein schweres, farbloses, dem schweren Salzäther sehr ähnlich riechendes Del ab. Wird der Chloressigäther im zerstreuten Licht bei  $100^\circ$  mit Chlorgas in Berührung gebracht, so bildet sich ein Del von 1,692 spec. Gewicht, welches nach der Formel  $C_8 H Cl_7 O_4$  zusammengesetzt ist und bei der Einwirkung von Chlor im direkten Sonnenlicht und bei  $110^\circ$  in  $C_8 Cl_8 O_4$  verwandelt, also aller Wasserstoff des Chloressigäther durch Chlor vertreten wird.

Setzt man nach Leblanc Essigsäurehydrat im Schatten der Einwirkung von vollkommen trockenem Chlorgas aus, so findet selbst bei  $100^\circ$  die Ersetzung des Wasserstoffes durch Chlor nur sehr langsam statt und schreitet nicht so weit, wie am Sonnenlicht; es bildet sich eine weiße, sehr saure, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit (wenn das überschüssige Chlor durch Einströmen von Kohlensäuregas verdrängt worden ist), welche die Silbersalze nicht fällt, die kohlensauren Alkalien zerlegt, mit Kali ein zerfließliches Salz bildet und bei der Sättigung mit Silberoxyd, Verdampfen im luftleeren Raum, Entfernen des essigsauren Silberoxyds und weiterer Verdampfung kleine, glänzend weiße, in Wasser sehr lösliche, am Licht sich schnell verändernde Schüppchen giebt, die unter Rücklassung von Chlor Silber brennbar und nach der Formel  $AgO + C_4 H_2 Cl O_4$  zusammengesetzt sind, also eine Essigsäure enthalten, in der 1 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten wird.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Essigsäure bildet sich nach Melsens eine eigenthümlich zusammengesetzte Säure, die Essigschwefelsäure, welche am besten auf die Weise dargestellt wird, daß man wasserfreie Schwefelsäure und Essigsäure mit einander in Berührung bringt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, das Filtrat mit Schwefelsäure zerlegt, die durch kohlensaures Bleioxyd von der überschüssigen Schwefelsäure getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die abgetriebene Essigschwefelsäure nochmals mit Silberoxyd sättigt und das leicht krystallisirende Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Essigschwefelsäure bildet nach dem Verdunsten im luftleeren Raum meist eine faserig-krystallinische Masse, zuweilen aber auch farblose, durchsichtige Nadeln, ist sehr zerfließlich, schmilzt bei  $62^\circ$ , erstarrt beim Erkalten krystallinisch und seidenglänzend, verliert durch längeres Erhitzen bei  $100^\circ$  ihre Krystallisationsfähigkeit, wird bei  $160^\circ$  braun und entwickelt den Geruch nach Caramel oder verbrannter Weinstensäure, giebt bei  $200^\circ$  ein saures Destillat, verbrennt auf dem Platinblech erhitzt, hat einen weinfauren, der Weinstensäure und Citronensäure ähnlichen, aber etwas schärferen Geschmack, reagirt stark sauer und ist nach der Formel  $C_4 H_2 SO_5 + SO_3 + 5 HO$  zusammengesetzt; bei ihrer Verbindung mit Basen gehen 2 oder 3 Aequiv. Wasser in das Salz mit ein, die Salze sind krystallisirbar und in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich. Wird das Silbersalz nach der Vertheilung in Weingeist mit trockenem salzsaurem Gas zerlegt, so bildet sich eine neue Säure, die wahrscheinlich nach der Formel  $C_4 H_2 SO_5 + C_4 H^5 O + HO$  zusammengesetzt und demnach Essigschwefelweinsäure ist, deren Silbersalz krystallisirbar und in wasserfreiem Weingeist löslich ist. — Die Salze der Essigschwefelsäure enthalten 2 Aequiv. Basis und scheinen, wie die reine Säure selbst, durch die weitere Einwirkung von Schwefelsäure in eine andere Essigschwefelsäure verwandelt zu werden, die nach der Formel  $C_2 H_2 S_3 O_4 + SO_3$  zusammengesetzt ist und in ihren Salzen 2 Aequiv. Basis enthält.

Außer den angegebenen Verbindungen des Acetyls, welches auch von Regnault mit dem Namen Aldehyden bezeichnet worden ist, lassen sich noch andere hiermit vereinigen, die man früher als Verbindungen des ölbildenden Gases =  $C_2H_4$ , von Berzelius als besonderes Radikal betrachtet und Clayl =  $C_2H_4$  benannt, betrachtete, indem Regnault die Ansicht aufstellt, daß sich das sog. Clayl nicht als solches mit Chlor oder Schwefelsäure verbinde, sondern erst in  $C_2H_4$  und  $H_2$ , also in Acetyl und Wasserstoff zerfalle und letzteres nach seiner Vereinigung mit Chlor zu Salzsäure mit dem Acetyl zusammentrete. Da diese Verbindungen die Folge der Einwirkung anderer Stoffe als die des Sauerstoffes auf Weingeist (oder Aether) sind, so werden sie unten an betreffenden Orten erörtert werden.

Die Bildung der Knallsäure bei Einwirkung von Quecksilberorydul- oder Silberoryd-haltiger Salpetersäure auf Weingeist läßt sich dadurch mit dem Aldehyd in Zusammenhang bringen, daß das Salpetergas auf den durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildeten Aldehyd zersetzend wirkt, indem 1 Aequiv. Aldehyd =  $C_2H_4O_2$  mit 2 Aequiv. Stickstofforydgas =  $2NO_2$  in 4 Aequiv. Wasser =  $4HO$  und 1 Aequiv. Knallsäure =  $2C_2N_2O_2$ , welche Formel von Liebig für die Zusammensetzung dieser Säure gefunden worden ist, zerfällt. Liebig selbst nimmt aber an, daß der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Weingeist entstehende Aether bei Gegenwart von Silberoryd oder Quecksilberorydul von der vorhandenen salpetrigen Säure in Wasser und Knallsäure verwandelt werde, was sich durch  $C_2H_4O + 2NO_2 = 5HO + C_2N_2O_2$  verständlich läßt, und diese Annahme dadurch wahrscheinlich wird, daß sich bei dem Einleiten dampfförmiger salpetriger Säure in eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoryd augenblicklich knallsaures Silberoryd niederschlägt. — Die reine Knallsäure ist unbekannt, da sie beim Zerlegen ihrer Salze durch eine andere Säure im Momente ihres Freiwerdens in Blausäure und andere neue Produkte zerfällt. Sie ist eine zweibasische Säure, indem sie in ihren Salzen entweder 2 Aequiv. Basis enthält und die sog. neutralen knallsauren Salze bildet, oder 1 Aequiv. Basis und 1 Aequiv. Wasser bindet und die sog. sauren Salze darstellt. Die sauren Salze von leicht reducibaren Metalloxyden können noch 1 Aequiv. Kali, Baryt, Strontian und Zinkoryd unter Wasserabscheidung aufnehmen, während neutrale d. h. auf 1 Aequiv. Säure 2 Aequiv. Basis enthaltende Salze von schwer reducibaren Metalloxyden nicht bestehen. — Die wichtigsten knallsauren Salze sind: Knallsaures Quecksilberorydul =  $2HgO + C_2N_2O_2$ , wurde von Howard entdeckt und zum Unterschied von dem durch Proust entdeckten, bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak sich bildenden Knallquecksilber Howard'sches Knallquecksilber benannt. Man erhält dieses Salz auf die Weise, daß man 1 Theil Quecksilber in 12 Theilen Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht auflöst, dieser Lösung 11 Theile Weingeist von 80 bis 85% zusetzt und die Mischung im Wasserbad erwärmt, wo alsbald eine heftige Reaction eintritt und sich metallisches Quecksilber niederschlägt, wovon ein ziemlicher Theil mit dem zugleich gebildet werdenden Salpeteräther entweicht; nach einiger Zeit bilden sich harte, undurchsichtige Krystalle von knallsaurem Quecksilberorydul, welches durch Auflösen in kochendem Wasser von dem beigemischtem metallischen Quecksilber befreit wird; es krystallisiert aus der heißen wässrigen Lösung in weißen, weichen, seidenartigen, feinen Nadeln, zerfällt sich durch Schlag oder Reibung zwischen zwei harten Körpern mit großer Heftigkeit, verbrennt auf glühenden Kohlen unter geringer Explosion mit blauer Flamme und dient als Entzündungsmittel

für Percussionsflinten; die Zündmasse hierzu wird aus 10 Theilen knallsaurem Quecksilberorydul, welches mit 30% Wasser auf einer Marmorplatte durch Reiben mit einem hölzernen Pistill zu einem feinen Brei verwandelt wird, und 6 Theilen feingeriebenem Salpeter zusammengesetzt und der Teig entweder geförnt oder in kupferne Kapseln (Zündhütchen) gefüllt. Knallsaures Silberoryd =  $2 \text{AgO} + \text{C}_4 \text{N}_2 \text{O}_2$ , zum Unterschied von dem durch Digestion des Silberoryd mit Ammoniak sich bildenden sog. Berthollet'schen Knallsilber auch Howard'sches Knallsilber benannt, wird erhalten, wenn man 1 Theil Silber (von 90% reinem Silbergehalt) in 10 Th. Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 spec. Gewicht löst, die Lösung in 20 Th. Weingeist von 85 bis 90% gießt und die Mischung im Wasserbad erwärmt, bis sie zu kochen beginnt; sie wird dann vom Feuer entfernt und man überläßt sie dem ruhigen Erkalten; sie trübt sich und setzt blendendweiße, sehr glänzende, feine Nadeln von knallsaurem Silberoryd ab. Dieses ist in 36 Theilen heißem, aber schwierig in kaltem Wasser löslich, wird durch Salpetersäure nicht zersetzt und explodirt noch leichter als das Quecksilbersalz durch Stoß, Reibung, Berührung mit concentrirter Schwefelsäure u. s. w. Durch ägende Alkalien oder die Chloride von Kalium, Baryum u. s. w. wird die Hälfte des in dem Salz enthaltenen Silbers als Silberoryd oder Chlorsilber abgeschieden und ein krystallisirbares Doppelsalz erhalten, aus denen durch Salpetersäure sich saures knallsaures Silberoryd abscheiden läßt, welches krystallisirbar und leichter löslich als das neutrale Salz ist. Knallsaures Kupferoryd =  $2 \text{CuO} + \text{C}_4 \text{N}_2 \text{O}_2$ , wird durch Digestion des Quecksilberorydul oder Silberorydsalzes mit metallischem Kupfer erhalten und bildet im trocknen Zustand grüne Krystalle; es löst sich leicht in Wasser und explodirt mit grüner Flamme. Knallsaures Zinkoryd =  $2 \text{ZnO} + \text{C}_4 \text{N}_2 \text{O}_2$ , durch Digestion des Quecksilbersalzes mit metallischem Zink darzustellen; durch Baryt wird aus der Lösung, welche keine Spur von Quecksilber mehr enthält, die Hälfte Zinkoryd gefällt und knallsaurer Zinkoryd-Baryt gebildet, welcher bei der Vermischung mit Schwefelsäure allen Baryt fallen läßt und in saures knallsaures Zinkoryd verwandelt wird, welches früher von Edm. Davy fälschlich als reine Knallsäure betrachtet wurde.

2) Zersetzung des Weingeistes durch Chlor, Brom und Jod und deren Verbindungen.

Das Chlor wirkt auf wasserhaltigen Weingeist den oxydirenden Einflüssen sehr analog, doch entstehen hierbei außer Salzsäure, Aldehyd und Essigäther auch Chloral und Chloräthyl; mit wasserfreiem Weingeist hingegen bildet das Chlor unter Entwicklung von Salzsäure fast nur Chloral, welcher als Acetyloxyhydrat betrachtet werden kann, indem der Wasserstoff des Acetyloxydes durch Chlor substituirt ist. Auf dieselbe Weise wirkt das Brom, den Bromal bildend, aber nicht das Jod auf den Weingeist. — Auf eine andere Weise wirkt der Chlor- oder Bromkalk auf den Weingeist; ist dieser wasserhaltig, so gehen bei der Destillation des Gemisches mit Chlor- oder Bromkalk eigenthümliche ätherartige Verbindungen, das Chloroform oder Bromoform über und im Rückstand bleiben Chlor- oder Bromcalcium und etwas kohlsaurer Kalk; ist hingegen der Weingeist wasserfrei, so bildet sich neben Chloroform oder Bromoform auch Chloral oder Bromal und essigsaurer Kalk. Jodoform hingegen kann nur durch Vermischung der geistigen Kalilösung mit geistiger Jodlösung dargestellt werden. — Wird

Weingeist von 80 bis 85% mit Chlorgas gesättigt, so entsteht der sog. schwere Salzäther, welcher ein Bestandtheil des officinellen Spiritus muriatico-aethereus ist. — Wirkt Platinchlorid auf Weingeist, so bildet sich neben Aldehyd und leichtem Salzäther eine eigenthümliche Doppelverbindung des Platins mit Acetyl und Platinchlorid.

Der Chloral wird auf die Weise dargestellt, daß man in vollkommen wasserfreien Weingeist trocknes Chlorgas, anfangs unter Abkühlung, zuletzt unter fortgesetzter Erwärmung, so lange hineinleitet, als sich noch Chlorkwasserstoffsäure oder Aethylchlorid entwickelt. Der hierzu dienende Chlorkentwicklungsapparat muß sehr geräumig sein, und eine ziemliche Menge Braunstein enthalten, damit die gehörige Menge Chlorgas durch nach und nach stattfindenden Zusatz von Salzsäure entwickelt werden kann. Das Chlor muß vor dem Eintreten in den Weingeist durch ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gefäß streichen und dieses alsbald erneuert werden, wenn die Säure zu wässrig geworden ist. Der Weingeist wird in eine Retorte gegeben, durch deren Tubulatur das entwässerte Chlorgas tritt, in den Hals der Retorte befestigt man ein bis in den Bauch der Retorte langes, außerhalb nach oben gebogenes Glaerrohr, in welchem sich der Weingeist und ein Theil des neugebildeten Productes verdichten kann, während die gasförmige Salzsäure entweicht. Es ist eine lange Zeit nöthig, um eine nur mäßige Quantität Weingeist in Chloral zu verwandeln, und das Hineinleiten des Chlorgases muß so lange fortgesetzt werden, bis es beim Sieden der Flüssigkeit unverändert hindurchgeht, wo dann die Operation beendigt ist. Das Product erstarrt gewöhnlich beim Erkalten zu einer weißen, krystallinischen Masse von Chloralhydrat; dieses wird in einem verschließbaren Gefäße, welches das 2 bis 3fache Volumen Schwefelsäurehydrat enthält, geschmolzen und gehörig geschüttelt, um eine innige Mischung zu erhalten; bei gelinder Erwärmung scheidet sich dann aus dem Gemische unreiner Chloral auf der Schwefelsäure als eine farblose Schicht ab, die abgenommen und eine Zeitlang für sich bis zum Sieden erhitzt wird, um den vorhandenen Weingeist und die Salzsäure auszutreiben. Der so gereinigte Chloral wird zur Entfernung des Wassers mit concentrirter Schwefelsäure vermischt der Destillation unterworfen und das Destillat behufs der Entfernung des letzten Rückhaltes von Salzsäure über fein gepulvertem Kalk rectificirt, die Destillation aber alsbald unterbrochen, sobald der Kalk in der Retorte nicht mehr von der Flüssigkeit bedeckt ist. Das Destillat ist reiner Chloral, welcher eine ölarartige, aber leicht flüssige Beschaffenheit hat, bei 18° von 1,502 spec. Gewicht ist, bei + 94° siedet und unverändert überdestillirt, aber sowohl in offenen als in hermetisch verschlossenen Gefäßen bald eine eigenthümliche Umänderung (s. unten) erleidet, einen eigenthümlichen, durchdringend angenehmen Geruch besitzt, die Augen zum Thränen reizt, und einen anfänglich gering fettartigen, später ägenden Geschmack hat und auf Papier einen bald verschwindenden Fleck macht. Der Chloral mischt sich mit Weingeist und Aether und löst in der Wärme, anscheinend ohne Veränderung, Schwefel, Phosphor und Jod; beim Leiten seiner Dämpfe über erhitzten Kalk oder Baryt wird dieser glühend, es scheidet sich Kohle unter Entwicklung von Kohlenoxydgas ab und das Dryd ist in Chlormetall verwandelt; er ist nach Dumas der Formel  $C_2 H Cl_2 O_2$  entsprechend zusammengesetzt, also Acetyloxydhydrat =  $C_2 H_2 O + HO$ , in welchem 3 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind, wonach sich die rationelle Formel durch  $C_2 Cl_2 O + HO$

ausdrücken läßt. — Wird der Chloral mit wenig Wasser vermischt, so bildet sich im ersten Augenblick eine vollständige Lösung, die aber schon nach einigen Sekunden zu einer farblosen, durchscheinenden, nadelförmig krystallinischen Masse von Chloralhydrat erstarrt. Dieses ist in mehr Wasser vollkommen löslich und schießt aus dieser Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure im luftleeren Raum in großen, rhomboidalen Krystallen an, welche auf 1 Aequiv. Chloral 2 Aequiv. Wasser enthalten; die Lösung des Chloralhydrates hat den Geruch und Geschmack des Chlorals, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und salpetersaures Silberoxyd und erleidet durch Kochen mit Quecksilberchlorid keine Veränderung; es ist ohne Veränderung flüchtig und zerfällt bei Erhitzung mit ägenden Alkalien in Formylchlorid (s. Holzgeist), Chloralkalimetall und ameisenfaures Alkali, was dadurch anschaulich wird, wenn das erste Chloralhydrat =  $C_2HCl_2O_2 + HO$ , als eine Verbindung von Ameisensäure =  $C_2HO_2$  mit Formylchlorid =  $C_2HCl_2$  und das sich zugleich bildende Chloralkalimetall als ein secundäres Produkt betrachtet wird. Beim längeren Stehen verwandelt sich der Chloral in eine weiße, durchscheinende, porcellanartige, in Wasser, Weingeist und Aether sehr schwer lösliche Masse, in den sog. unlöslichen Chloral, welcher sich besonders dann leicht bildet, wenn der bei der Darstellung des Chlorals mit Chlor gesättigte Weingeist mit Schwefelsäure vermischt in offenen Gefäßen ruhig stehen bleibt; dieser neue Körper scheint beim Waschen mit Wasser eine Zersetzung zu erleiden, indem dieses sauer wird und er selbst nach dem Waschen mit Weingeist und Wasser zu einem weißen, fettig anzufühlenden, schwach ätherartig riechenden Pulver eintrocknet. Für sich oder mit Schwefelsäure destillirt geht eine Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des Chlorals hat und auch nach einiger Zeit wieder erstarrt; er ist in ägenden Alkalien löslich und wird hierbei in Ameisensäure und Formylchlorid verwandelt; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich kein Formylchlorid, sondern ein anderes in Kali mit brauner Farbe lösliches Produkt. Das unlösliche Chloral ist nach Liebig und Dumas der Formel  $C_2H_2Cl_2O_2$  entsprechend zusammengesetzt.

Der Bromal wird nach Löwig auf die Weise dargestellt, daß man 1 Theil mit Eis umgebenen Weingeist nach und nach in kleinen Portionen mit 13,8 Theilen Brom vermischt, wobei man mit dem Zusetzen einer neuen Menge wartet, bis die vorher zugesetzte verschwunden ist; dann setzt man zu der Mischung das dreifache Volumen concentrirter Schwefelsäure und destillirt, wobei im Anfang Bromwasserstoffsäure, freies Brom und Aethylbromid, zuletzt der Bromal übergeht, der wie der Chloral gereinigt wird. Er bildet eine farblose, öartige Flüssigkeit, erregt auf Papier bald ver-schwindende Fettflecken, ist von 3,34 spec. Gewicht, siedet über  $100^\circ$ , hat einen eigenthümlichen, scharfen, die Augen zum Thränen reizenden Geruch und scharfen ägenden Geschmack, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, nimmt Schwefel und Phosphor auf und wird durch Chlor oder Salpetersäure zersetzt und durch ägende Alkalien in ameisenfaures Alkali und Formylbromid verwandelt. Zusammensetzung =  $C_2HBr_2O_2$  oder  $C_2Br_2O + HO$ . — Wird die Auflösung des Bromals in Wasser langsam an der Luft verdunstet, so bilden sich große, farblose, durchsichtige, regelmäßige, der Krystallform des schwefelsauren Kupferoxydes ähnliche, camphorartige Krystalle von Bromalhydrat, welches auf 1 Aequiv. Bromal 4 Aequiv. Wasser enthält und in gelinder Wärme schmelzbar ist.

Der Jodat soll nach Aimé erhalten werden, wenn man in einer Flasche 4 Th. Weingeist mit 1 Th. Jod vermischt, dann 1 Th. rauchende Salpetersäure zufügt und das Gemische lose verschlossen sich überläßt, wo sich am Boden des Gefäßes, wenn alles Jod verschwunden ist, eine ölarartige Flüssigkeit abscheidet, welche mit Wasser gewaschen und über kohlen-saurem Kalk und Chlorcalcium rectificirt wird, wo die ätherische Flüssigkeit zuerst übergeht, die dem Chloral ähnlich riechen, durch Alkalien auf eine analoge Weise zerlegt werden und unter Wasser aufbewahrt nadelförmige Krystalle bilden soll. — Nach Johnston erhält man beim Zusetzen einer concentrirten weingeistigen Jodlösung und Jodpulvers zu concentrirter Salpetersäure, bis die Flüssigkeit anfängt, ihre Farblosigkeit zu verlieren, beim Erkalten eine ölarartige, leicht zersehbare Flüssigkeit, die von 1,34 spec Gewicht ist, an der Luft und im Sonnenlicht braun wird, bei + 70° ein ätherartiges Liquidum entläßt, während eine braune bei + 140° Jod ausgebende und Kohle hinterlassende Masse zurückbleibt, und durch Kali zerlegt wird; Zusammensetzung ist unbekannt. — Wird eine weingeistige Jodlösung mit geistiger Kalilösung vermischt, so entsteht unter Entfärbung Formyljodid (s. unter Holzgeist), Jodkalium und ameisensaures Kali. Analoge Verbindungen des Formyls mit Brom und Chlor sind das auf oben angeedeutete Weise durch Einwirkung von Chlorkalk oder Bromkalk auf Weingeist sich bildende Bromoform und Jodoform, die ebenfalls als Formylverbindungen unter Holzgeist beschrieben werden.

Schwerer Salzäther oder schwere Salznaphtha wird gewöhnlich derjenige ölarartige Körper genannt, welcher von Scheele und Westrum durch Destillation von Weingeist, Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure erhalten wurde. Man verfährt hierbei auf die Weise, daß man 10 Th. alkoholisirten Weingeist mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt und dieses Gemische nach dem Erkalten in einer Retorte mit 13 Th. Kochsalz und 6 bis 8 Theilen gepulvertem Braunstein in Berührung setzt; der Inhalt der mit einer geräumigen Vorklage verbundenen Retorte wird bei nach und nach verstärktem Feuer bis zum Sieden erhitzt und destillirt und bei dieser Temperatur bis zur Trockne des Inhaltes fortgesetzt, das erhaltene Destillat aber mit der 3 bis 4fachen Menge Wasser vermischt und der nach einiger Ruhe sich abscheidende, von der überstehenden Flüssigkeit getrennte Salzäther durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Bei dieser Behandlung des Weingeistes mit Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure ist es das auftretende Chlor, welches jenen zerlegt und in den schweren Salzäther verwandelt; man kann deshalb diesen einfach auf die Weise darstellen, daß man Chlorgas in alkoholisirten Weingeist so lange leitet, bis dieser gesättigt ist; theils von selbst, theils bei der Vermischung mit der dreifachen Menge Wassers scheidet sich der Salzäther ab, der durch Waschen mit schwach alkalischem und dann mit reinem Wasser und zuletzt durch Rectification über Chlorcalcium gereinigt wird. Man erhält den Salzäther in der größten Menge, wenn der mit Chlorgas gesättigte Alkohol ohne Abscheidung des niederfallenden Aethers mit der doppelten Menge Wassers vermischt über sein halbes Gewicht gepulverten Braunstein rectificirt wird; dieser löst sich in der sauren Flüssigkeit zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die sich nach einigen Augenblicken unter heftiger Erhitzung braun färbt und mitunter mit rother Flamme entzündet, weshalb es gut ist, in diesem Zeitpunkt die Retorte von außen stark abzukühlen, und erst, wenn keine Einwirkung mehr wahr-

nehmbar ist, die Destillation durch äußere Erhitzung zu unterstützen; am Ende setzen sich im Hals der Retorte Krystalle von Chlorkohlenstoff ab, und das Destillat besteht aus Wasser, Weingeist und Essigäther, unter welchen sich der schwere Salzäther als eine öartige Schicht befindet. — Der schwere Salzäther hat niemals eine gleich bleibende Zusammensetzung; er ist farblos, öartig, hat einen angenehmen ätherartigen und zugleich gewürzhaften Geruch und einen sehr scharfen, schwach bitterlichen, aromatischen Geschmack, ist leicht entzündlich, verbrennt mit grüner Flamme, wird von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäure geschwärzt und löst sich wenig in Wasser, aber leicht und in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether; sein Siedepunkt und spec. Gewicht wird verschieden angegeben; der auf die letzte Weise gewonnene siedet zwischen 112 bis 125°, während der Siedepunkt des auf die beiden ersten Weisen dargestellten Aethers zwischen dem des Weingeistes und dem des Wassers sein soll; letzterer hat ein spec. Gewicht von 1,134, ersterer von 1,227. Wird der Salzäther mit concentrirter Kalilauge erwärmt, so zerfällt er nach Vogel unter heftiger Wärmeentwicklung; es destillirt ein anderer chlorhaltiger Körper über, welcher von 1,074 spec. Gewicht ist und bei 104° C. siedet und mit dem Kali und gebildeten Chlorkalium bleibt eine braune harzartige Materie zurück. Nach Desprez soll er nach der Formel  $C_4H_4Cl$  zusammengesetzt sein. — Die Lösung des schweren Salzäthers in Weingeist ist officinell unter dem Namen

#### Spiritus muriatico-aethereus.

Spiritus Salis dulcis, Alcohol muriaticus aethereus, Aether muriaticus alcoholisatus, Aether hydrochloricus alcoholicus. Weingeisthaltiger Salzäther, Versüßter Salzgeist. Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov., saxon. et badens. und Codex medicam. hamburg.

Geschichtliches, Darstellung und Eigenschaften. Dieses Präparat soll schon im 13ten Jahrh. von Raimund Lull und im 15ten Jahrh. von Isaac Holland erwähnt worden sein, allein erst Basil. Valentinus beschrieb das Verfahren seiner Darstellung, darin bestehend, Weingeist über concentrirter Salzsäure zu rectificiren und das Destillat längere Zeit zu digeriren, oder Weingeist über Spießglanzbutter abzu-destilliren. Glauber, Börhaave, Raumann, Pott, Rouelle, Spielmann, Wiegler u. A. suchten theils neue Methoden zur Darstellung dieses Präparates, theils aber auch den Weg, dasselbe frei von Säuren darzustellen, konnten aber keine befriedigenden Resultate erhalten, bis Scheele und Westrumb die Bildung des Salzäthers (s. oben) durch die Einwirkung des Chlors auf den Weingeist entdeckten und hierauf die neue Methode der Darstellung des versüßten Weingeistes begründet wurde. Im Anfang unseres Jahrhunderts wies man endlich die vielfach bezweifelte Bildung eines Salzäthers bei Einwirkung von Salzsäure auf Weingeist nach, was von Gehlen, Thenard und Boullay bestätigt wurde; das Produkt wurde zum Unterschied von dem schweren Salzäther leichter Salzäther benannt und wird unter dem Artikel Aether beschrieben. — Der versüßte Salzgeist der angeführten Pharmacopöen wird auf die Weise dargestellt, daß man nach den unten gegebenen Verhältnissen ein erkaltetes Gemische von Weingeist und concentrirter Schwefelsäure auf ein in einer Retorte befindliches Gemenge von trockenem

Kochsalz und gepulvertem Braunstein giebt; die ins Sandbad eingesezte Retorte wird mit einer Vorlage verbunden, an welcher durch einen angeklebten Streifen Papier die Raummenge bestimmt und bezeichnet ist, den das Destillat einnehmen soll. Durch gelindes Kohlenfeuer wird die Destillation eingeleitet und dieselbe, unter fortwährender Abkühlung der Vorlage (besser mit Anwendung des Liebig'schen Kühlapparates), so lange fortgesetzt, bis die vorgeschriebene Menge überdestillirt wird. Ist das Destillat sauer, was sich durch Röthung des Lackmuspapieres und durch Fällung des salpetersauren Silberoxydes kund giebt, oder enthält es Chlormangan, wo es dann durch kohlensaures Kali getrübt und gefällt wird, so wird es über gebrannte Magnesia oder kohlensaures Kali rectificirt und dann in gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Ort aufbewahrt.

**Pharm. wirt.;** 48 Th. alkoholirter Weingeist und 12 Th. concentrirte Schwefelsäure; 16 Th. Kochsalz und 8 Th. Braunstein; Destillat = 16 Th., nochmals auf den Inhalt der Retorte zurückgegossen und destillirt, bildet eine Lösung von viel schwerem Salzäther in wenig Weingeist.

**Pharm. havar.** 40 Th. Weingeist von 0,84 und 12 Thl. concentrirte Schwefelsäure; 16 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein; Destillat = 32 Th. über 1 Th. gebrannte Magnesia rectificirt; spec. Gewicht = 0,85 bis 0,86.

**Pharm. Hass. elect.** 48 Th. Weingeist von 0,85 und 12 Th. concentrirte Schwefelsäure; 16 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein; Destillat = 36 Th. über 2 Th. kohlensaures Kali rectificirt; von 0,8457 spec. Gewicht.

**Pharm. boruss., hannov. und saxon.** wie die Pharm. Hass., das Destillat aber über 1 Th. gebrannte Magnesia rectificirt; spec. Gewicht = 0,835 bis 0,845.

**Pharm. slevs. hols.** wie die Pharm. boruss.; spec. Gewicht = 0,83 bis 0,84.

**Pharm. badens.** wie die Pharm. Hass., das saure Destillat aber nur mit einer Lösung von kohlensaurem Kali zu sättigen, abzugießen und zu rectificiren; spec. Gewicht = 0,835 bis 0,845.

**Codex medicam. hamburg.** wie die Pharm. boruss.; spec. Gewicht = 0,84 bis 0,85.

Der versüßte Salzgeist bildet eine völlig farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche vollkommen neutral ist, wie der schwere Salzäther riecht und schmeckt und beim Vermischen mit der 3 bis 4fachen Menge Wasser ein wenig getrübt wird und etwas Salzäther fallen läßt; er färbt sich, mit Kalilauge vermischt, dunkelgelb, ein Zeichen, daß er Aldehyd enthält.

**Prüfung.** Der versüßte Salzgeist muß die angeführten Eigenschaften und das verlangte spec. Gewicht haben und sich beim Verdampfen vollständig verflüchtigen; bleibt ein Rückstand, so enthält er entweder Chlormangan oder die bei der Entsäuerung mit Magnesia oder kohlensaurem Kali sich bildenden Salze und ist dann nicht rectificirt; er darf nicht auf salpetersaures Silberoxyd trübend oder fällend wirken, wohl aber dann, wenn er hiermit vermischt angezündet worden ist, was letzteres zugleich als ein Beweis gilt, daß er nicht mit versüßtem Salpetergeist (Spiritus nitricoaethereus) verwechselt worden ist.

**Anwendung.** Der versüßte Salzgeist galt den älteren Aerzten für ein vorzügliches antiseptisches, diuretisches und kühlendes Mittel und er

wird noch jetzt bei septischen, gangränescirenden Zuständen den übrigen ätherartigen Mitteln vorgezogen; auch ist sein anhaltender Gebrauch bei septischen, phthisischen Fiebern empfohlen worden und er wird innerlich zu 10 bis 40 Tropfen für sich und in anderen Arzneiformen und als Zusatz zu Gargarismen und Pinselsäften gegeben.

Ein dem schweren Salzäther analoger Körper, der schwere Bromäther, wird nach Löwig erhalten, wenn man Aether mit Brom behandelt; zugleich bilden sich Bromwasserstoffsäure, Aethylbromid, Bromal und Ameisensäure; wird diese Mischung bei gelinder Wärme der Destillation unterworfen, so gehen außer Bromal, welcher etwas schweren Bromäther zurückhält, die übrigen Produkte über; übergießt man dann den Rückstand mit Wasser, so wird der Bromal gelöst und der schwere Bromäther scheidet sich ab; dieser ist sehr flüchtig, hat einen angenehmen, durchdringenden Geruch und einen süßen Geschmack, bricht stark das Licht, ist schwerer als Schwefelsäure und nach der Behandlung mit Kalilauge und Rectification über Aetzkalk ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Brom und eine flüchtige öltartige Materie und durch Behandlung mit erwärmter Kalilauge in Formylbromid, Chlorkalium und ameisensaures Kali zerlegt und ist nach Löwig der Formel  $C_4 H_4 Br_2 O_2$  entsprechend zusammengesetzt.

Bei der Einwirkung von Platinchlorid auf Weingeist in der Wärme bildet sich, wie bereits erwähnt, neben Aldehyd und leichtem Salzäther, eine eigenthümliche Verbindung, in welcher die Elemente des Acetyls mit Platinchlorid vereinigt sind; sie ist zuerst von Berzelius beobachtet und später von Zeise genauer untersucht worden. Liebig nennt diese Verbindung, weil er das Acetyl als einen Bestandtheil derselben betrachtet, Acetylplatinchlorür =  $C_2 H_3 Pt Cl_2$  oder  $C_2 H_3 Pt + Pt Cl_2$ ; Berzelius aber, von der Annahme ausgehend, daß Clayl in derselben enthalten sei, Claylplatinchlorür =  $C_2 H_2 Pt Cl$ . Man erhält das Acetylplatinchlorür rein, wenn man reines, salpetersäurefreies Platinchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure und etwa  $\frac{1}{8}$  Kochsalz in Weingeist löst und damit mehrere Stunden lang in der Siedhize digerirt, hierauf den Weingeist durch Destillation entfernt, den in Wasser gelösten Rückstand mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Flüssigkeit verdunstet, wobei sich eine Doppelverbindung, das Acetylplatinchlorür-Chlorkalium in Krystallen ausscheidet; die durch Umkrystallisation gereinigte Verbindung wird, in wenig Wasser gelöst, so lange mit Platinchlorid vermischt, als sich noch Chlorplatinkalium niederschlägt, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit im luftleeren Raum bei Abschluß des Lichtes verdunstet, wobei das Acetylplatinchlorür als eine honiggelbe, gummiähnliche Masse zurückbleibt, welche am Licht geschwärzt wird; es zieht an der Luft keine Feuchtigkeit an, zerfällt beim Erhitzen für sich in Salzsäure und brennbare Gase, während kohlenhaltiges Platin zurückbleibt, und löst sich langsam in Wasser und Weingeist; die Auflösung reagirt sauer und die wässrige zerfällt sich, unter Bildung von Salzsäure, Entwicklung von brennbarem Gas und Abscheidung eines schwarzen Niederschlages, rasch beim Erhitzen oder auch beim Aufbewahren, welche Zersetzung aber durch Zusatz von Mineralsäuren verlangsamt oder verhindert wird; die weingeistige Lösung hinterläßt nach dem

Entrocknen auf Glas oder Porcellan und Glühen einen spiegelglänzenden, sehr fest haftenden Ueberzug von metallischem Platin. Wird die Lösung des Acetylplatinchlorürs mit Magnesiahydrat digerirt, so bildet sich in Wasser lösliches Chlormagnesium und ein schleimiger, braungrauer Niederschlag, der allmählig dicht und schwarz wird und nach der Entfernung der überschüssigen Magnesia mit verdünnter Salpetersäure ein schwarzes Pulver hinterläßt, welches bei der trocknen Erhitzung unter Rücklassung von metallischem Platin mit Explosion verbrennt. Liebig hält es für möglich, daß dieses Pulver Acetylplatinorydul oder Acetylplatin-Platinoryd ist, während es Berzelius als Claylplatin betrachtet. Derselbe, vielleicht etwas Platin mehr enthaltende Körper bildet sich auch, wenn man Platinchlorür mit Weingeist digerirt, wobei er als schweres, körniges, beim trocknen Erhitzen verpuffendes Pulver hinterbleibt und im höchsten Grad die Eigenschaft besitzt, Sauerstoffgas und andere Gasarten zu condensiren und Weingeist in Essigsäure zu verwandeln.

Das Acetylplatinchlorür-Chlorkalium, dessen Bereitung oben angegeben ist, krystallisirt in citronengelben, durchscheinenden, regelmäßigen Prismen, die nach der Formel  $C_2 H_2 Pt_2 Cl_2 + KCl + 2 HO$  zusammengesetzt sind, und bei  $100^\circ$  die beiden Aequiv. Wasser verlieren, wobei sie undurchsichtig werden; es löst sich in 5 Theilen warmem, schwieriger in kaltem Wasser, auch in Weingeist; die Lösung hat einen zusammenziehenden, metallischen Geschmack, röthet Lackmus und wird bei  $+90^\circ$  unter Abscheidung von metallischem Platin und Bildung von Salzsäure, welche die weitere Zersetzung des Salzes verhindert, zersetzt; sie gibt beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen, aus Platin, Silber und Chlor bestehenden Niederschlag, und die hiervon getrennte Flüssigkeit giebt beim Erwärmen eine neue Fällung. Das trockne Doppelsalz entzündet sich beim Erhitzen an einer Flamme und verbrennt mit Funkenprühen unter Rücklassung von metallischem Platin; es zerlegt sich auch beim Erhitzen in trockenes Wasserstoffgas und Chlorgas, in letzterem mit Bildung von Chlorkohlenstoff =  $C Cl_2$ . Das Acetylplatinchlorür-Chlornatrium oder Chlorammonium, auf dieselbe Weise wie das vorige durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak erhalten, sind in der Zusammensetzung demselben entsprechend. Acetylplatinchlorür-Ammoniak =  $C_2 H_2 Pt Cl + H_2 N$ , entstehen beim Vermischen der Lösungen voriger Verbindungen mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak und stellt einen citronengelben Niederschlag dar, welcher sich wenig in Wasser löst und beim Verdampfen dieser Lösung zersetzt wird; er löst sich auch in Weingeist und kann in dieser Lösung ohne Zersetzung verdunstet werden; er wird durch Sonnenlicht, Wärme und unter Ammoniakentwicklung durch Kali zersetzt. — Ein diesen Platinverbindungen analoges Doppelsalz, das Aetherrhodiumchloridnatrium, nach Liebig's Annahme Acetylrhodiumchlorür-Chlornatrium hat Biewend durch Kochen von Rhodiumchloridnatrium mit Weingeist dargestellt; es krystallisirt in schwarzen, glänzenden Rhomboëdern oder in dunkelrothen Spießen.

Wird durch eine gesättigte Auflösung von Cyanquecksilber in Weingeist ein Strom von trockenem Chlorgas geleitet, so destillirt nach Aimé eine ölarartige Flüssigkeit von 1,12 spec. Gewicht über, die schon unter  $50^\circ$  siedet, einen die Augen angreifenden Geruch besitzt, leicht entzündlich ist und mit rother Flamme brennt und durch Wasser und unter Entwicklung von Gas, durch Ammoniak zersetzt wird; nach Aimé soll dieser Körper,

Chlorcyanäther benannt, der Formel  $2 C_2 H_5 O + Cy_2 Cl$  entsprechend zusammengesetzt sein, was jedoch Liebig für höchst unwahrscheinlich hält.

Chloreisen, Chlorantimon, Chlorzinn u. s. w. geben bei der Destillation mit Weingeist ein Produkt, das in seiner Zusammensetzung dem Aether analog ist, aber statt Sauerstoff Chlor enthält (s. Aethylchlorür), Chlorzink giebt hingegen gewöhnlichen Aether.

3) Zersetzung des Weingeistes durch die Alkalimetalle und deren Dryde.

Nach den übereinstimmenden Versuchen von Liebig und Löwig löst sich Kalium oder Natrium bei  $+ 50^\circ$  unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoffgas in wasserfreiem Weingeist auf und beim Erkalten krystallisirt aus der gesättigten Flüssigkeit eine Verbindung von Kali oder Natron mit Aether, Aethylorydkali oder Aetherkali, Aethylorydnatron oder Aethernatron; die Bildung dieser Verbindungen wird dadurch erklärlich, daß die Alkalimetalle vermöge ihrer großen Anziehungskraft zum Sauerstoff, aus dem Weingeist die Elemente des Wassers ausscheiden, nämlich Sauerstoff anziehen und Wasserstoff gasförmig entwickeln und jenen in Aether verwandeln, der in Statu nascenti mit dem ebenfalls gebildeten Alkali zusammentritt. Das Aetherkali schießt aus der Flüssigkeit allmählig in großen, durchsichtigen Krystallen, das Aethernatron in großen Blättern an, entläßt bei  $+ 60$  bis  $80^\circ$  mechanisch anhängenden Weingeist und wird dann locker, pulverig und geruchlos, läßt sich nach Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure in verschlossenen Gefäßen aufbewahren, ist leicht schmelzbar und wird erst über  $80^\circ C.$  erhitzt zersetzt; es zerfällt in Berührung mit Wasser in Weingeist und Alkali und giebt bei der Destillation mit Phosphorsäure Essigsäure. Wird bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf Weingeist das Gefäß nicht abgekühlt oder bleibt die gebildete Verbindung lange mit Weingeist in der Wärme in Berührung, so bilden sich dieselben Produkte, welche durch die Alkalien aus dem Weingeist entstehen. — Guerin Barry erhielt von den obigen abweichende Resultate bei der Einwirkung von Kalium auf wasserfreien Weingeist; er erwärmte hierbei bis auf  $100^\circ$  und betrachtete die beim Erkalten sich bildenden Krystalle für Kalihydrat; durch Sättigung des Kali's mit Kohlensäure erhielt er aus der Flüssigkeit durch Destillation und Rectification über Chlorcalcium zwei Flüssigkeiten, die weder mit dem reinen, noch mit dem kohlenfauren Aether übereinstimmten; die minder flüchtige hatte einen eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack und war mit Wasser und Weingeist mischbar; die flüchtigere war farblos, von 0,799 spec. Gewicht, hatte einen durchdringenden Geruch aber nicht sehr scharfen Geschmack, kochte bei  $+ 90^\circ$ , war brennbar, wurde bei  $- 20^\circ$  noch nicht fest und war der Formel  $C_2 H_5 O$  entsprechend zusammengesetzt.

Die farblose Auflösung des Kalihydrates in Weingeist wird nach einiger Zeit gelb und zuletzt dunkelbraun; wahrscheinlich bildet sich hier auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffgas Aldehyd, welches durch die Einwirkung des Alkali's in Aldehydharz verwandelt wird; zugleich bilden sich auch Essigsäure und Ameisensäure, vielleicht aus Humusäure, welche die Färbung der Flüssigkeit bedingt. Die Eigenschaft der firen, ägenden Alkalien, in Weingeist löslich zu sein, wird zur Reinigung derselben von Salzen benutzt (s. S. 196 d. Bds.); wird die weingeistige Lösung bis zu einem gewissen Grad concentrirt, so tritt die Erscheinung ein, daß sie

auf einmal verkohlt und sich auf der Oberfläche mit einer Kohlenrinde bedeckt, unter welcher eine farblose Lösung befindlich ist; nach Liebig tritt aber diese Erscheinung nicht ein, wenn man die weingeistige Lösung erst mit Wasser verdünnt der Destillation unterwirft. Er erklärt dieses dadurch, daß sich Aetherkali gebildet habe, welches ohne Zusatz von Wasser den Aether nicht eher entlasse, als bis es so weit erhitzt worden sei, daß der Aether mit Rücklassung von Kohle zerlegt werde, und führt zur Unterstützung dieser Ansicht die Erfahrung an, daß man beim Entwässern des gewöhnlichen Weingeistes mit Aetzalkali beim Ueberschuß von diesem die Hälfte Weingeist verlieren könne, indem dieser mit der Base eine Verbindung bilde, die für sich selbst bei  $+ 130^{\circ}$  den Weingeist nicht entlasse, dieser aber erhalten werden könne, wenn man die Verbindung mit Wasser angerührt destillirt; ob jedoch die Kalkverbindung ein Alkoholat oder Aetherat ist, war nicht untersucht worden.

4) Zerlegung des Weingeistes durch Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefelkohlenstoff löst sich in Weingeist, ohne daß eine Zerlegung hierbei wahrzunehmen wäre; ist letzterer hingegen im wasserfreien Zustand mit glühend geschmolzenem Aetzkali kalt gesättigt und zu dieser Lösung bei gelinder Erwärmung so viel Schwefelkohlenstoff gesetzt worden, als sich zu lösen vermag, so bildet sich eine Verbindung, die von Zeise, dem Entdecker, Kanthogensäure benannt wurde; später erkannte man aber dieselbe als eine Verbindung von Aether mit Schwefelkohlenstoff und benannte sie Aethyloryd-Bisulfocarbonat oder doppelt kohlenstoffschwefelsaures Aethyloryd, unter welcher Bezeichnung sie bei den Aetherverbindungen beschrieben werden soll.

5) Zerlegung des Weingeistes durch Säuren.

Die Säuren werden in der Kälte von dem Weingeist zum Theil ohne Veränderung aufgelöst, wie z. B. fast alle organische Säuren, die Selensäure und die unorganischen Säuren bei einer gewissen Verdünnung; dagegen bewirken sie alle bei längerer Einwirkung und besonders unter Mithilfe von Wärme eine übereinstimmende Zerlegung, die sich durchgängig auf die Entziehung der Elemente des Wassers zurückführen läßt, wenn auch nach der Natur der Säure das Endresultat etwas verschieden ist. Die Sauerstoffsäuren bedingen im Allgemeinen die Bildung von Wasser und Aether, welcher letztere die Elemente des Weingeistes minus Wasser enthält; dieser bleibt im Anfang stets mit der Säure zu einer sauren Verbindung vereinigt, welche in der Hitze unter Entwicklung von Aether zerlegt wird, oder er bildet mit der Säure eine neutrale Verbindung, die als solche flüchtig ist. Die Verbindungen des Aethers mit organischen Säuren werden leichter gebildet, wenn zugleich Schwefelsäure vorhanden ist. Eine gleiche Zerlegung in Wasser und Aether erleidet der Weingeist durch Fluorbor, Fluorsilicium, und, wie bereits unter 2 erwähnt, durch Chlorzink, während andere Chlormetalle und die Wasserstoffsäuren die Bildung von dem Aether analogen Verbindungen, in welchen der Sauerstoff des Aethers durch das Radikal der Wasserstoffsäure vertreten ist, bedingen. Die Aetherbildung aus Weingeist findet aber nur bei Innehaltung gewisser Concentrations- und Temperaturgrenzen so einfach statt; so zerlegt die Schwefelsäure, bei welcher der Vorgang näher untersucht worden ist, den Weingeist bei Ueberschuß und einer Temperatur von  $170^{\circ}$  noch vollständiger in Kohlenwasserstoff und Wasser, wie nach der Beschreibung des Aethers und seiner Verbindungen genauer angegeben wird.

## Aether.

Aether sulphuricus s. Vitrioli, Naphtha sulphurica s. Vitrioli; Aethyloryd, Aether, Schwefeläther, Vitrioläther, Vitriolnaphtha. Pharm. wirt., bavari., Hass., russ., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte und Bildung. Es ist weder die Zeit der Entdeckung des Aethers, noch der Name des Entdeckers bekannt, doch scheint man schon im 13ten und 15ten Jahrhundert den ätherhaltigen Weingeist gekannt zu haben, indem sich in den Schriften von Lull und Basil. Valentinus Spuren vorfinden, die dieses vermuthen lassen. Die erste bestimmte Vorschrift zur Bereitung des Aethers, bestehend in der Destillation eines Gemisches von gleichen Theilen Weingeist und Schwefelsäure, gab Valerius Cordus in seinem, 1535 zu Nürnberg erschienenen Dispensatorium pharmacorum omnium, in welchem das Präparat Oleum vitrioli dulce genannt wird. Dieses Präparat scheint jedoch in dem folgenden Jahrhundert wieder vergessen worden zu sein, da noch Stahl im Jahr 1716 der Meinung war, daß das von Paracelsus sehr gerühmte süße Del aus Vitriolöl wohl von Niemand bereitet werden könne; erst im Jahr 1729 gab Frobenius, ein deutscher Chemiker, in einem alchemistischen Brief Nachricht von einem ätherischen Weingeist, welchen er mit dem Namen Aether bezeichnete, und erregte die Aufmerksamkeit der Chemiker und Pharmaceuten auf dieses in Vergessenheit gerathene Präparat, welches übrigens bereits schon im Jahr 1710 vom Apotheker Martmeyer in Halle unter dem pomphaften Namen Panacea Vitrioli bereitet und verkauft wurde. Frobenius gab schon die Vorschrift, daß bei der Bereitung des Aethers, der nun die Namen Aether oder Liqueur Frobenii, Froben's Aether, erhielt, auf dem Rückstand (von der ersten Destillation des Gemisches aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Weingeist) die Hälfte des zuerst angewandten Weingeistes gegossen, die Destillation aufs Neue begonnen und dieses oft wiederholt werden könne. Stahl beschrieb nun 1731 die bei der Bereitung des Aethers vorkommenden Erscheinungen genauer, und Friedrich Hoffmann, welchem von Martmeyer die Bereitungsweise seiner Panacea Vitrioli mitgetheilt worden war, handelte im Jahr 1732 ebenfalls über diesen Gegenstand, ermittelte insbesondere seine medicinischen Wirkungen und trug überhaupt so viel zur Bekanntmachung desselben bei, daß der weingeisthaltige Aether in der Folge Hoffmann's Tropfen, Hoffmann's Schmerzstillender Mineralgeist, Liqueur anodynus mineralis Hoffmanni, bezeichnet wurde und jetzt noch dieser Name vielfach im Gebrauch ist. Viele Chemiker, namentlich Cadet, Boullay, Geiger und Andere bemühten sich, die Bereitung des Aethers zu verbessern, während Andere die Erscheinungen bei der Aethertheorie genauer untersuchten und die Theorie dieses Processes ermittelten, worüber ein Weiteres unten nachzusehen. — Der Aether bildet sich, wenn ölbildendes Gas im Entwicklungsmoment mit Wasser oder Alkohol in Berührung kommt oder wenn Weingeist mit Substanzen in Berührung kommt, die ihm einen Theil seines Wassers entziehen können; er tritt hierbei als secundäres Produkt seiner Verbindungen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure auf.

Darstellung. Im Allgemeinen giebt es zwei Methoden, den Aether zu bereiten, nämlich entweder nach der ursprünglichen Frobenius'schen Vorschrift, die Schwefelsäure auf einmal mit dem Weingeist vermischt der Destillation zu unterwerfen, oder nach der von Boullay herrührenden

und von Geiger verbesserten Methode in zuvor etwas verdünnte und erhitzte Schwefelsäure den Weingeist in einem dünnen Strahle laufen zu lassen.

Bei der Bereitung des Aethers nach der älteren Methode verfährt man am Besten auf folgende Weise: Man vermischt gleiche Theile Weingeist von 0,83 spec. Gewicht und Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht auf die Art mit einander, daß man den Weingeist zuerst in eine geräumige tubulirte Retorte oder in einen mit einem tubulirten Helme luftdicht verbundenen Kolben gießt, ihn hierin durch horizontal kreisförmiges Schwingen des Destillirgefäßes in Bewegung setzt, so daß er sich um eine dadurch in der Mitte entstehende trichterförmige Vertiefung schwingt, und unter beständigem Fortsetzen dieser Bewegung durch einen sehr engröhrigen Glas-trichter diese Schwefelsäure in einem sehr dünnen Strahle zufließen läßt, wobei so viel Wärme entwickelt wird, daß sich die Mischung bis auf + 70° und darüber erhitzt. Nach Geiger kann man große Mengen von Schwefelsäure und Weingeist ohne Gefahr schnell mischen, wenn man die Säure in einen gußeisernen Kessel, welcher in kaltem Wasser steht, bringt und darüber vorsichtig den Weingeist lagert, indem man diesen langsam an der Wand des Kessels herablaufen läßt; nach einigen Minuten wird das Ganze mit einem eisernen Spatel schnell unter einander gerührt und der Kessel bedeckt, wobei sich die Flüssigkeit kaum erwärmt und sogleich zur Aetherbereitung benutzt werden kann. Nach Trommsdorff wird der Weingeist in den Destillirapparat gegeben und durch einen Trichter, dessen Röhre bis auf den Boden der tubulirten Retorte oder des Kolbens reicht, die Schwefelsäure auf einmal hineingegossen; diese bleibt ihres größeren spec. Gewichtes wegen am Boden und drängt den Weingeist in die Höhe. Der Apparat bleibt einige Tage stehen, in welcher Zeit sich die beiden Flüssigkeiten ohne Erwärmung vermischen. — Die Retorte oder der Kolben, in welchem die geistig-saure Mischung befindlich ist, wird in der Tubulatur durch einen Stöpsel gut verschlossen und in eine Kapelle gesetzt, deren Boden  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Zoll hoch mit Sand bedeckt ist, der, wenn die Mischung noch warm ist, ebenfalls warm sein muß, worauf man eine geräumige Vorlage ansetzt, die Fugen zwischen dieser und dem Hals der Retorte oder dem Schnabel des Helms mit eingeweichter Schweinsblase umwickelt, welche noch mit Bindfaden umschnürt wird, und nun durch untergelegte glühende Kohlen die Temperatur der Sandkapelle bis zum Sieden der in dem Destillirgefäß befindlichen Mischung erhöht. Die Vorlage muß während der Destillation durch Schnee oder mit kaltem Wasser angefeuchtete Tücher immer kühl gehalten werden; ist sie aber tubulirt, so ist es sehr zweckmäßig, in die Tubulatur eine zweischenklig gebogene Glasröhre luftdicht einzusetzen und den äußeren Schenkel derselben in eine in kaltem Wasser stehende Flasche zu leiten; hat die Vorlage eine röhrenförmige Tubulatur, so wird diese nach unten gekehrt mittels eines durchbohrten Korfes in eine Flasche gesetzt, in welcher das Destillat sich ansammelt und sie selbst nach Belieben gewechselt werden kann. — Die Temperatur, bei welcher die Mischung siedet und der Aether gebildet wird, ist nicht sehr hoch, und das Feuer braucht daher nicht stark zu sein, muß aber vorsichtig und so regiert werden, daß die Mischung ununterbrochen schwach und gleichförmig siedet. Giebt man, wie es häufig geschieht, die saure Mischung kalt in den Destillirapparat oder läßt sie nach dem Vermischen darin erkalten, so destillirt bei der

Erhitzung immer sehr viel Weingeist unverändert über, ehe die Temperatur eintritt, bei welcher er in Aether verwandelt wird. Der in dem Retortenhalse oder in dem Helme und in der Vorlage sich condensirende Aether bildet eigenthümliche, ölähnliche Streifen, und es destillirt zugleich mit ihm eine wässerige Flüssigkeit, welche sich nicht mit dem Aether vermischt, wenn man den zuerst übergegangenen unveränderten Weingeist entfernt hat. Wenn die ölartigen Streifen in dem Retortenhals verschwinden, der Inhalt der Retorte sich schwarz färbt, Blasen zu entstehen anfangen und vielleicht gar schon der Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar wird, so muß die Destillation durch Wegnahme des Feuers unterbrochen werden. Ist der Apparat abgekühlt, so wird auf die in dem Destillirgefäß befindliche Flüssigkeit noch halb so viel Weingeist, als das erstemal, welcher ganz zweckmäßig wieder mit etwas Schwefelsäure vermischt worden ist, gegossen und die Destillation von Neuem begonnen, was noch einige Male wiederholt werden kann; wird der Destillirapparat dadurch zu sehr angefüllt, so nimmt man zuvor etwas von seinem Inhalt vermittelst eines Hebers heraus. Jedes Mal nach dem Eingießen von frischem Weingeist muß aber der Inhalt des Destillirgefäßes mit einem Glasstab gut umgerührt werden, weil sonst die schwere Flüssigkeit am Boden bleibt, durch die nachherige Erwärmung stärker als der oben schwimmende Weingeist erhitzt wird und zuletzt eine so energische Reaction zwischen beiden eintritt, daß der Weingeist ins heftigste Sieden und Uebersteigen kommt und die starke Entwicklung der Aetherdämpfe das Zersprengen der Gefäße nach sich ziehen. — Wird nach dem Verschwinden der Aetherstreifen die Destillation weiter fortgesetzt, so füllt sich der Apparat bald mit einem weißen Rauch an, der nach schwefeliger Säure riecht, und es erscheinen neue ölige Streifen, die aber mehr aus einzelnen kleinen Deltropfen bestehen und das sog. Weinöl darstellen. — Nach Zier und Osann kann die Destillation des Aethers auch in einer gewöhnlichen kupfernen, nicht verzinnnten Destillirblase unternommen werden, nur darf die Mischung nicht mit der Lötung in Berührung kommen, wenn die Blase wie gewöhnlich aus zwei Theilen zusammengesetzt ist.

Die neue, jetzt fast allgemein gebräuchliche Methode der Aetherbereitung ist die von Boullay, welche Geiger zuerst in Deutschland einführte, und darin besteht, daß mit der geringsten Menge Schwefelsäure die größte Menge Weingeist in einem verhältnismäßig kleinen Destillirapparat in Aether verwandelt wird. Der Apparat ist nachstehender:



A ist eine auf einem beweglichen Tisch stehende, mit Weingeist angefüllte

Flasche, welche bei a mit einer Tubulatur versehen, in welcher ein Hahn b befestigt ist; in diesen ist eine knieförmig gebogene, im Lichten etwa 3 Linien weite Röhre c eingesetzt, deren äußerer Schenkel an dem Ende bis zu 1 Linie Durchmesser verengt ist und in die im Sandbad liegende Retorte B durch deren Tubulatur d so weit einreicht, daß er in die hineinzugebende Flüssigkeit etwa 1 Zoll weit hineinreicht. Der Retortenhals mündet in das Glasrohr e e des am besten von Messingblech gefertigten Kühlapparates C, welcher auf einem beweglichen Gestell II ruhet; an das Glasrohr e e ist die auf einem beweglichen Strohfranz oder dergl. liegende Vorlage angefügt, deren Tubulatur h durch das zweischentelige Gasleitungsrohr k mit der Oeffnung i der in einem weiten, mit Wasser oder Eis gefüllten Gefäß stehenden Flasche verbunden ist. Alles muß luftdicht verschlossen sein, die in die Tubulaturen mündenden Röhren mittels durchbohrter Korke, der Retortenhals und die Vorlage an die Röhre e e durch eingeweichte Blasen oder Streifen von Caoutchouc (sehr zweckmäßig ist, die knieförmige Röhre c und das Gasleitungsrohr k nicht in einem Stück anzusehen, sondern nach der S. 270 Fig. 2 angegebenen Weise aus zwei Stücken zusammenzustellen und diese durch Caoutchoucstreifen luftdicht zu verbinden; durch die hierdurch bedingte Beweglichkeit wird der Zerbrechlichkeit des Apparates durch Stoß u. s. w. mehr vorgebeugt); die Flasche A ist nur lose bedeckt und die Mündung der Flasche nur lose verschlossen, so daß aus ersterer beim Oeffnen des Hahnes der Abfluß des Weingeistes nicht gehindert wird, und aus letzterer die eingeschlossene Luft entweichen kann.

Bei der Bearbeitung des Aethers nach der ange deuteten Methode in den beschriebenen Apparat wird auf folgende Art verfahren: Man vermischt concentrirte Schwefelsäure mit  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{2}{10}$  ihres Gewichtes Weingeist von 90% auf die oben angegebene Weise und bringt die Mischung in die bereits mit dem Kühlapparat u. s. w. in Verbindung gesetzte und in das Sandbad gehörig eingelegte Retorte durch die Tubulatur, so daß jene ohngefähr  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{2}{3}$  davon angefüllt wird; sodann verbindet man die mit reinem Weingeist versehene Flasche auf die oben angegebene Weise mit der Retorte und beginnt nach den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln die Erhitzung des Sandbades durch untergelegte glühende Kohlen, bis die Destillation in der Retorte beginnt. Sobald die ölartigen Streifen im Retortenhalse sich zeigen, wird durch allmähliges Oeffnen des Hahnes Weingeist in die siedende Mischung mit der Vorsicht geleitet, daß nicht mehr von diesem zufließt, als von dem Inhalt der Retorte abfließt, was leicht zu reguliren ist, wenn man von außen die Retorte mit so viel Sand umschüttet hat, als im Inneren die schwefelsaure Mischung steht. Wird durch gut regulirte Feuerung die Mischung der Retorte in einem ununterbrochenen gelinden Kochen erhalten und bleiben Weingeist und Schwefelsäure immer im gehörigen Verhältniß, so kann man in diesem Apparat, da die Schwefelsäure keine Veränderung erleidet und die Umbildung des Weingeistes in Aether und Wasser fortwährend stattfindet, in 24 Stunden große Quantitäten von Weingeist in Aether verwandeln. Der Kühlapparat muß während der Destillation fortwährend mit ganz kaltem Wasser versehen sein; so wie er sich von oben herein erwärmt, gießt man durch das trichterförmige Rohr g das kalte Wasser, welches nun von unten drückend, das erwärmte Wasser verdrängt, so daß es aus der Röhre f fließt. In Winterszeit, wo eiskaltes Wasser zu Gebote steht, findet die Verdichtung des Aethers in diesem Kühlapparat, wenn er hinreichend lang ist,

vollkommen statt, so daß es kaum nothwendig ist, an der Vorlage einer zweiten Verdichtungsapparat zu setzen; im Sommer jedoch ist dieses unbedingt nothwendig, indem das Wasser nicht hinreichend kalt ist, um allen Aetherdampf zu verdichten.

Bei der Bereitung des Aethers im Großen kann man auch statt der Glasretorte eine innen dick mit Blei belegte kupferne Destillirblase, die mit einer Tubulatur und einem guten Kühlapparat versehen ist, anwenden, jedoch ist dann wegen der Undurchsichtigkeit der Zufluß des Weingeistes schwer zu reguliren. — In Ermangelung eines Hahnes biegt man sich eine ungleichschenklige, heberförmige Glasröhre und verbindet den längeren, gegen 3 Fuß langen, in eine Spitze ausgezogenen Schenkel auf die angeführte Weise mit der Retorte; in das kürzere Ende der Röhre steckt man einen mit Baumwollensaden unwickelten Stopfer, welcher mit einem zuerst in einem rechten Winkel gebogenen und dann spiralförmig um die Röhre gewundenen Eisendraht so verbunden ist, daß man durch Abwärtsziehen und Anziehen den Stopfer nach Belieben mehr lüften oder anschließen, und auf diese Weise das Nachfließen reguliren kann. Dieses Ende senkt man fast auf den Boden einer mit Weingeist gefüllten Flasche und füllt die Röhre mit Weingeist an, indem man den Stopfer lüftet und in die Flasche bläst; sie muß während der Destillation des Aethers immer im Weingeist eintauchen und dieser ersetzt werden, wenn so viel abgeflossen ist, daß seine Oberfläche nur wenig über die Oeffnung der Röhre reicht.

Nach keiner der beschriebenen Methoden wird ein reiner Aether gewonnen, indem mit demselben immer mehr oder weniger unzersehter Weingeist und gebildetes Wasser überdestillirt, von welchen ersterer gänzlich, letzteres nur zum Theil vom Aether aufgelöst wird; der nach der alten Methode dargestellte Aether enthält außerdem nicht selten schwefelige Säure, Schwefelweinsäure, süßes und schwefelweinsaures Weinöl. Zur Entfernung dieser fremden Substanzen wird er mit Kalkbrei oder Kalilauge geschüttelt und die nach kurzer Ruhe sich abscheidende obere Schicht, die mittels eines Scheidetrichters von der schweren wässerigen Flüssigkeit getrennt wird, aus einer Retorte, die mit dem oben beschriebenen Kühlapparat verbunden ist, oder im Großen aus einer mit zinnernem Helm und zinnerner Kühlröhre versehenen kupfernen Destillirblase über Kohlenpulver und gebrannter Magnesia bei sehr gelindem Feuer rectificirt, so daß ohngefähr der dritte oder vierte, aus Weingeist und Wasser bestehende Theil zurückbleibt und das Destillat ein spec. Gewicht von 0,730 bis 0,740 hat; es wird in mit Korkstöpseln verschlossenen und mit Blase verbundenen Flaschen an einem kühlen Ort aufbewahrt. Die Rectification des Aethers kann auch auf dieselbe Weise vorgenommen werden, wie die seiner Bereitung nach der neueren Methode; man gibt nämlich in die Retorte  $\frac{1}{2}$  des zu rectificirenden Aethers und in die mit dem Hahn versehene und durch das knieförmige Rohr mit der Retorte verbundene Flasche die letzten  $\frac{2}{3}$ , verbindet den Retorten Hals mit dem Kühlapparat und beginnt dann die Rectification des Retorteninhaltes (am zweckmäßigsten im Wasserbad, in welchem man durch ein eingesenktes Thermometer die Temperatur bestimmen und durch Nachgießen von kaltem Wasser erniedrigen kann) bei der gelindesten, kaum  $40^{\circ}$  übersteigenden Wärme; so wie die Destillation begonnen hat, läßt man in dem Maße, als Aether abdestillirt, aus der Flasche durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes rohen Aether zufließen, bis diese entleert ist, worauf die Rectification unterbrochen wird und im

Rückstand Weingeist und Wasser bleiben. — Auf dieselbe Weise muß der aus Fabriken bezogene Aether gereinigt werden.

Der rectificirte Aether, Aether rectificatus, wie er auf die angegebene Weise erhalten wird, enthält immer noch etwas Weingeist; will man ihn von diesem befreien, und ihn im absolut reinen Zustand darstellen, so muß man ihn erst mit seinem gleichen Volumen Wasser schütteln, welches allen Weingeist, aber auch etwas Aether aufnimmt, dann die leichtere Schicht für sich auf geschmolzenes, gröblich zerstückeltes, in einer Retorte befindliches Chlorcalcium gießen, und — mit Anwendung des oben beschriebenen Kühlapparates und aller Vorsichtsmaßregeln  $\frac{1}{2}$  davon abdestilliren; das Destillat ist absoluter Aether, Aether absolutus, was bei fortgesetzter Erhitzung destillirt und ein spec. Gewicht von 0,73 bis 0,74 hat, wird als gewöhnlicher Aether benutzt. — Das Wasser, womit der Aether geschüttelt worden ist, giebt bei der Destillation in gelinder Wärme, etwas Aether und muß deshalb, wenn größere Quantitäten vorhanden sind, darauf benutzt werden.

Nach den Pharmacopöen ist es nicht erforderlich, einen vollkommen von Wasser und Weingeist freien Aether darzustellen; das Wesentliche der verschiedenen Vorschriften ist:

**Pharm. wirt.** über 1 Th. concentrirte Schwefelsäure erst 6 Th. und dann  $1\frac{1}{2}$  Th. höchstrectificirten Weingeist bis zum Auftreten von schwefeliger Säure zu destilliren und das Destillat zu vermischen; es ist sehr reich an Weingeist und als Liquor anodynus mineralis aufgeführt.

**Pharm. bavar.** Gleiche Theile Weingeist und concentrirte Schwefelsäure nach der Vermischung bei 30 bis 40° C. 24 Stunden digerirt, dann bis zum Auftreten der schwefeligen Säure abdestillirt, über den Rückstand noch  $\frac{1}{2}$  Theil Weingeist abdestillirt, das Destillat mit  $\frac{1}{20}$  Kalkhydrat 2 Tage digerirt, abgegossen und rectificirt; spec. Gewicht = 0,75 bis 0,76.

**Pharm. Hass.** 3 Th. Weingeist und 3 Th. concentrirte Schwefelsäure vermischt, noch warm sogleich in der Retorte bis zum Auftreten der schwefeligen Säure destillirt, über den Rückstand noch 3 bis 4 mal  $1\frac{1}{2}$  Th. Weingeist abdestillirt, das ätherische Destillat mit verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung der schwefeligen Säure vermischt und die obere Schicht über der nöthigen Menge geschmolzenem und zerstückeltem, salzsaurem Kalk rectificirt; spec. Gewicht = 0,732 bis 0,742.

**Pharm. boruss.** 3 Th. Weingeist und 3 Th. Schwefelsäure in einer Retorte vermischt und 2 Th. abdestillirt; über den Rückstand ein Gemische von  $1\frac{1}{2}$  Th. Weingeist und  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{2}$  Th. Schwefelsäure 3 bis 4 mal abdestillirt, die ätherische Flüssigkeit mit  $\frac{1}{12}$  Aegkallilauge und  $\frac{1}{2}$  Wasser vermischt, geschüttelt und die leichtere Schicht über Kohlenpulver und gebrannte Magnesia bis auf  $\frac{1}{4}$ , oder  $\frac{1}{2}$  abdestillirt; spec. Gewicht 0,73 bis 0,74.

**Pharm. slesv. hols.,** wie die Pharm. boruss., aber über den Rückstand nur reinen Weingeist abzudestilliren und die Rectification über Kohle und  $\frac{1}{24}$  gebrannte Magnesia vorzunehmen; spec. Gewicht = 0,73.

**Pharm. hannov.,** wie die Pharm. slesv. hols., aber den mit alkalischem Wasser gewaschenen Aether über der nöthigen Menge

gepulvertem Braunstein und gewöhnlicher Pottasche zu rectificiren; spec. Gewicht = 0,73.

**Pharm. austr.**, 4 Th. Weingeist und 5 Th. Schwefelsäure abdestillirt, über den erkalteten Rückstand mehrere Male 1 Th. Weingeist destillirt, das Destillat mit der hinreichenden Menge Braunstein und gebranntem Kalk geschüttelt, digerirt und die abgessene Flüssigkeit über Kohlenpulver und gebrannte Magnesia rectificirt; spec. Gewicht = 0,745.

**Pharm. saxon.**, 5 Th. Weingeist und 9 Th. concentrirte Schwefelsäure nach der neueren Methode in dem oben beschriebenen Apparat zu erhitzen und 45 Th. Weingeist nachfließen zu lassen; das Destillat mit Kalkmilch geschüttelt und die obere Schicht so lange abdestillirt, als das Destillat von 0,725 spec. Gewicht ist.

**Pharm. badens.**, wie die Pharm. saxon., aber eine beliebige Menge Weingeist nachfließen zu lassen, das ätherische Destillat mit einer geistigen Kalilösung bis zur alkalischen Reaction zu vermischen, den Aether im Wasserbad zu rectificiren und so lange aufzusammeln, als er bei + 26° C. ein spec. Gewicht von 0,725 zeigt.

**Codex medicam. hamburg.**, 5 Th. Weingeist und 9 Th. Schwefelsäure vermischt in dem Aetherbildungsapparat zu erhitzen und 45 Th. Weingeist nachlaufen zu lassen, die ätherische Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen sehr dünner Kalkmilch zu schütteln und den abgeschiedenen Aether so weit abjudessilliren, als das spec. Gewicht = 0,73 bis 0,74 ist.

Erklärung des Aetherbildungsprocesses und Ansichten über die Constitution des Aethers. — Die erste Theorie über die Bildung des Aethers wurde von Fourcroy und Vauquelin aufgestellt; diese Chemiker glaubten, ausgehend von der Erfahrung, daß nur höchst concentrirte Säuren und starker Weingeist Aether geben, die Bildung desselben der prädisponirenden Verwandtschaft der Säuren zum Wasser zuschreiben zu müssen, vermöge deren ein Theil der Wasserelemente im Weingeist darin umgeändert würde, während die übrigen Bestandtheile des Weingeistes sich zu Aether vereinigen. Die bei der älteren Bereitungsweise stattfindende theilweise Verkohlung, die man als wesentlich für den Aetherbildungsprocess betrachtete, machte aber die Erklärung verwickelter, als sie wirklich ist. Man fand aber später, daß bei vorsichtiger Destillation keine kohlige oder harzige Materie ausgeschieden werde und durch Gay-Lussac's Berechnungen wurde dargethan, daß bei der Umwandlung des Weingeistes in Aether neben diesem nichts Anderes als Wasser gebildet zu werden braucht und daß die Säuren dabei nur die Hälfte des Wassers, welches in dem Weingeist mit ölbildendem Gas verbunden ist, aufnehmen. Da aber andere das Wasser stark anziehende Substanzen, wie die Hydrate der reinen und erdigen Alkalien, Chlorcalcium u. a. aus dem Weingeist keinen Aether bilden können, so konnte die bloße Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser nicht als die Ursache der Aetherbildung betrachtet werden. — Dabir entdeckte später in dem Rückstand von der Aetherbereitung aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Weingeist eine Säure, die keine Schwefelsäure war, aber als Radikal Schwefel zu enthalten und eine niedrigere Drydationsstufe als die Schwefelsäure zu sein schien. Sertürner zeigte dann, daß bei der durch Wärme unterstützten

Einwirkung der Schwefelsäure auf Weingeist eine eigenthümliche Säure, die Schwefelweinsäure, gebildet werde, durch welche die Bildung des Aethers bedingt sei, und nahm an, daß bei der fortbauenden Einwirkung der Wärme auf die schwefelsaure Flüssigkeit noch eine zweite und dritte Schwefelweinsäure gebildet würden, die nur in dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile von einander abweichend seien. Er erklärte die Ansicht von der Unveränderlichkeit der Schwefelsäure bei der Aetherbildung als unrichtig und daher entstanden, daß man die Sättigungscapacität der Schwefelweinsäure vor der Vermischung mit Weingeist und nach der Destillation damit gleich gefunden habe, während sie in ihrem mit Weingeist vermischten Zustand, durch die Bildung der Schwefelweinsäure bedingt, eine bedeutend geringere Quantität Basis zur Neutralisation bedürfe. — Bei der Entdeckung der Unterschwefelsäure durch *Walt her* und *Gay-Lussac* machte *Vogel* auf die große Ähnlichkeit aufmerksam, die zwischen dieser Säure und der Schwefelweinsäure stattfindet, und *Gay-Lussac* folgerte aus seinen Versuchen, daß sie Unterschwefelsäure sei, die chemisch verbunden mit einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden brennbaren Körper, der bei der Sättigung der Säure mit Salzbasen zu neutralen Salzen nicht abgetrieben werde. *Sertürner* erklärte sich aber gegen die Annahme von Unterschwefelsäure in der Schwefelweinsäure und wies die große Verschiedenheit vorzüglich dadurch nach, daß seine Schwefelweinsäure, mit Weingeist vermischt, bis  $75^{\circ}$  oder auch noch darunter erhitzt Aether liefere. Die Ansicht *Sertürner's* wurde noch durch die Versuche und Schlußfolgerungen *Hennel's* unterstützt; dieser führte nämlich durch gut angestellte Versuche den vollständigsten Beweis, daß die in einem Gemische von Weingeist und Schwefelsäure sich bildende Säure keine Unterschwefelsäure, sondern Schwefelsäure enthalte, die mit Wasser und einem Körper von der procentischen Zusammensetzung des ölbildenden Gases verbunden sei. Er fand, daß in einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist durch essigsaures Bleioryd nur etwa  $\frac{2}{5}$  der gegebenen Schwefelsäure ausgefällt werde, während  $\frac{3}{5}$  in Schwefelweinsäure verwandelt worden war, daß bei der Destillation des Gemisches die Menge der durch Bleisalz fällbaren Schwefelsäure immer mehr zunehme, und die der Weinschwefelsäure abnehme, je weiter die Destillation fortschreitet, und daß bei der vollkommenen Abscheidung des Weingeistes durch öfteres Zusetzen von Wasser und Erhitzen endlich alle gegebene Schwefelsäure durch das Bleisalz gefällt werde. Endlich that *Hennel* noch dar, daß das Kalisalz der Weinschwefelsäure bei der Destillation mit Schwefelsäure etwas Aether gebe, aber nur Weingeist, wenn er zuvor in seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst worden war. Er zog nun den Schluß, daß die Bildung des Aethers auf der Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Kohlenwasserstoff und zugleich auf der Bildung der neuen Säure beruhe, die in einer höheren Temperatur wieder zerlegt werde, und der Kohlenwasserstoff im Moment seines Freiwerdens mit dem Wasser zu Aether zusammentrete, während die Säure aus der übrigen Flüssigkeit wieder Wasser aufnehme. Nach dieser Ansicht entsteht durch die gegenseitige Einwirkung von Schwefelsäure und Weingeist auf der einen Seite die neue Säure und auf der andern eine mehr wasserhaltige Schwefelsäure, nämlich  $C, H, SO_3 + (SO_3 + HO_3)$  und  $SO_3 + 3 HO$ . *Hennel* zeigte ferner, daß das nach der älteren Bereitungsmethode des Aethers bei fortschreitender Destillation des sauren Gemisches übergehende Weindöl die

neutrale Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit der Schwefelsäure sei, indem jenes bei der Behandlung mit Kali oder einer anderen Base einen Theil des gebundenen Kohlenwasserstoffes als ein dickes Del abscheidet, während ein anderer Theil mit der Säure verbunden bleibt und mit den Basen weinschwefelsaure Salze giebt. Alle diese Angaben wurden später von Serullas bestätigt und die Versuche darüber erweitert.

In der Zwischenzeit war die Erfahrung gemacht worden, daß die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Säure die Eigenschaft behalten habe, neue Quantitäten Weingeist in Aether zu verwandeln und Boullay d. Aelt. basirte hierauf die jetzt gebräuchliche Aetherbereitungsmethode; Geiger, welcher diese Methode zuerst prüfte, fand, daß der Weingeist hier beinahe so viel Aether liefere, als der Berechnung nach erhalten werden müßte und das bei seiner Entstehung sich bildende Wasser mit überdestillire, aber die zurückbleibende, wenn auch gelblich gefärbte Schwefelsäure wenig oder gar keine Weinschwefelsäure enthalte. Diese mit der Hennel'schen Theorie nicht übereinstimmende Thatsache — der zu Folge die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu einem Wasser, welches sie nicht mehr behielt, nicht als mitwirkend bei der Aetherbildung angenommen werden konnte — suchte Liebig durch folgende Schlüsse auszugleichen: bei dem Einfließen des Weingeistes in die erhitzte Schwefelsäure sinkt an der Berührungsfläche die Temperatur auf  $124^{\circ}$ , wobei sich die Bestandtheile des ersteren so theilen, daß Weinschwefelsäure und eine mehr wasserhaltige Schwefelsäure entstehen; die momentan abgefühlte Portion vermischt sich mit der übrigen über  $124^{\circ}$  erhitzten Schwefelsäure, wodurch die Weinschwefelsäure, welche über dieser Temperatur nicht mehr bestehen kann, in verdunstenden Aether und in Schwefelsäure zerfällt, welche von der übrigen Schwefelsäure wieder 1 Aequiv. Wasser aufnimmt. Die Verdunstung des Wassers mit Aether ist der Destillation ätherischer Oele analog, wobei das sonst bei einer weit höheren Temperatur siedende Del im Wasserdampf mit abdunstet. Berzelius wendete hiergegen ein, daß es nicht denkbar sei, eine mit einem gewissen Wassergehalt versehene Säure bilde noch fortwährend Aether, wenn Weingeist zugeleitet werde, was doch der Fall ist, und schloß sich der von Mitscherlich aufgestellten Anschauungsweise an, nach welcher die Schwefelsäure bei der Aetherbildung nur durch den Contact wirke; er schrieb die Aetherbildung selbst einer unbekanntem Kraft, der katalytischen Kraft oder Katalyse (s. d. Art. Bd. 2.) zu, womit mehr eine gewisse Klasse von Erscheinungen nur bezeichnet, aber nicht erklärt werden kann. Liebig vertheidigte hiergegen seine früher ausgesprochenen Ansichten und suchte durch weitere Versuche dieselbe zu vertheidigen, worauf wir am Schluß als der anscheinend natürlichsten Erklärungsweise der Aetherbildung zurückkommen.

Früher schon, im Jahre 1828, hatten Dumas und Boullay d. J. durch genaue Versuche das Verhältniß der Bestandtheile im Weingeist, Aether und in verschiedenen zusammengesetzten Aetherarten ermittelt, denen zu Folge die Zusammenfügung des Weingeistes durch die Formel  $C_2 H_3 O$  oder richtiger  $C_4 H_6 O_2$ , die des Aethers aber durch  $C_4 H_3 O$  ausgedrückt und beide als die Hydrate eines Kohlenwasserstoffes =  $C_4 H_4$ , des ölbildenden Gases, nämlich der Aether als das erste Hydrat =  $C_4 H_4 + HO$ , und der Weingeist als das zweite Hydrat =  $C_4 H_4 + 2 HO$  betrachtet werden könnte. Dumas und Boullay bezeichneten diesen Kohlenwasserstoff als das allgemeine, mit basischen Eigenschaften begabte Radikal dieser Verbindungen, welches eben so eine Salzbasis sei, wie das Ammoniak, und in allen seinen Verbindungen wie letzteres eine ganz gleiche Sättigungs-

capacität habe, auch alkalisch reagiren würde, wenn es in Wasser löslich wäre, und sich nur von dem Ammoniak dadurch unterscheidet, daß dieses aus Wasserstoff und Stickstoff, jenes aber aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, sonst aber beide in ihren Verbindungen analog seien, nämlich: 1) das Ammoniak bildet mit wasserhaltigen sauerstoffsauren Salze, welche aus Ammoniak, Wasser und Säure =  $H_3 N + HO + Ac$  oder Ammoniumoryd und Säure =  $H_4 NO + Ac$  bestehen; 2) der Kohlenwasserstoff bildet ebenfalls mit den Säuren salzartige Verbindungen, die aus Kohlenwasserstoff, Wasser und Säure =  $C_4 H_5 + HO + Ac$  oder aus basischem Aether und Säure =  $CH_5 O + Ac$  bestehen; und 3) die Wasserstoffsäuren bilden ebenso mit dem Ammoniak wasserfreie Verbindungen, wie mit dem Kohlenwasserstoff wasserfreie Aetherarten, z. B.  $H_3 N + HCl$  und  $C_4 H_5 + HCl$ .

Durch die verschiedenen oben angegebenen Erscheinungen ist es erwiesen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Weingeist eine Kohlenwasserstoffverbindung gebildet wird, welche sich gegen Säure wie eine Basis verhält und auf der die Erzeugung des Aethers beruht; statt der Schwefelsäure kann auch sehr concentrirte Phosphorsäure oder Arsensäure die Rolle der Aetherbildung spielen, so wie auch Zinkchlorid, Zinnchlorür, Fluorbor und Fluorkiesel bei der Einwirkung auf Weingeist Aether bilden. Die von Dumas und Boullay aufgestellte Ansicht von der chemischen Constitution des Aethers — als ein basisches Hydrat des ölbildenden Gases, Aetheringas, von Berzelius in anderer Beziehung mit Clayl bezeichnet, wurde von vielen Chemikern anerkannt, von anderen bestritten. Letzterer Chemiker hingegen, von der Ansicht ausgehend, daß sich die Zusammensetzung dieser organischen Base zu der einer unorganischen Base wie die Zusammensetzung der organischen Säure zu der der unorganischen Säure verhalte, daß sie nämlich das Dryd eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikals, welche von Liebig mit dem Namen Aethyl =  $C_4 H_5$  bezeichnet wurde, sei und daß demnach die Formel des Aethers durch  $C_4 H_5 + O$  ausgedrückt werden müsse, er also Aethyloryd sei, welches zwar eben so wenig wie das Aetherin basische Reaction, aber dagegen ganz wie ein unorganisches Dryd das Vermögen besitzt, mit den Sauerstoffsäuren sowohl neutrale als saure Verbindungen zu bilden und mit den Wasserstoffsäuren der Salzzeuger seinen Sauerstoff gegen den Salzzeuger selbst auszutauschen, wenn auch hierbei das Spiel der Verwandtschaften nicht so rasch und unmittelbar vor sich geht, wie bei den mit weit stärkeren Verwandtschaften begabten unorganischen Körpern.

Diese Ansicht von der chemischen Natur und Constitution des Aethers, der zu Folge der Weingeist als ein Hydrat desselben (=  $C_4 H_5 O + HO$ ) betrachtet wird, ist diejenige, welche jetzt fast durchgehends als die richtige angenommen worden ist, und Liebig erklärt ihr zu Folge den Aetherbildungsproceß und die dabei vorkommenden Erscheinungen in folgender Weise, die wir wörtlich aus dessen organischer Chemie (Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie Heidelberg 1843) entnehmen.

„Das wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloryd entsteht am leichtesten und in größter Menge beim Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Weingeist.

Hierbei zerlegt die Schwefelsäure den Weingeist, indem sie sich mit dem Aether verbindet; der Wassergehalt des Weingeistes und der Schwefelsäure bleibt mit dem gebildeten sauren schwefelsauren Aethyloryd vereinigt.

a) Man hat die Erfahrung gemacht, daß Schwefelsäurehydrat, welches mit 55% Wasser (1 Aequiv. wasserfreie Säure auf 4 Aequiv. Wasser) verdünnt worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur diese Zersetzung nicht bewirkt, daß sie hingegen erfolgt, wenn diese Mischung zum Sieden erhitzt wird.

b) Man hat ferner gefunden, daß beim Erkalten dieser Mischung die Menge des gebildeten sauren schwefelsauren Aethylorydes wieder abnimmt, daß bei Verdünnung derselben mit Wasser das saure Salz eine weitere Zerlegung erfährt.

c) In diesem Falle scheidet sich das Aethyloryd wieder von der Säure ab, es vereinigt sich wieder mit Wasser zu Weingeist.

d) Eine Mischung von 9 Th. Schwefelsäurehydrat mit 5 Th. 85procentigem Weingeist, welche bis auf ihren Siedpunkt erhitzt worden ist, enthält genau die Bestandtheile von 2 Aequiv. wasserfreier Schwefelsäure und 1 Aequiv. Aether, oder von 1 Aequiv. wasserfreiem saurem schwefelsaurem Aethyloryd, mit 4 Aequiv. Wasser.

Nach der gewöhnlichen Annahme zerlegen sich die 2 Aequiv. Schwefelsäurehydrat mit 1 Aequiv. Weingeist in der Weise, daß nur die Hälfte der ersteren eine Verbindung eingeht mit Aether, so daß demnach eine verdünnte Schwefelsäure mit 4 Aequiv. Wasser und auf der anderen Seite wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloryd entsteht, es wäre ferner hiernach die Hälfte des Weingeistes frei in der Mischung. Beide Voraussetzungen sind gänzlich unstatthaft.

e) Wenn nämlich das schwefelsaure Aethyloryd seinen Doppelsalzen analog zusammengesetzt ist, so muß neben dem Aethyloryd noch eine gewisse Menge Wasser die Stelle eines zweiten Aequiv. Basiss vertreten; man hat ferner aus dem Verhalten der Aethermischungen bei der Destillation Grund zu glauben, daß das saure schwefelsaure Aethyloryd zum Wasser eine eben so große Verwandtschaft besitzt, als die Schwefelsäure selbst, die einen ihrer Bestandtheile ausmacht. In diesem Falle aber müßte die Mischung eine wasserhaltige Schwefelsäure mit weniger als 4 Aequiv. Wasser enthalten, und eine solche kann neben freiem Weingeist nicht bestehen, ohne ihn zu zerlegen, d. h. saures schwefelsaures Aethyloryd zu bilden (s. unter a).

f) Eine Mischung von 100 Th. Schwefelsäurehydrat, 48 Th. Weingeist und  $18\frac{1}{2}$  Th. Wasser (2 Aequiv. Schwefelsäure, 1 Aequiv. Aether und 6 Aequiv. Wasser) siedet z. B. bei  $+140^{\circ}$ . Wäre darin nur die Hälfte der wasserfreien Schwefelsäure als wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloryd vorhanden, so müßte ein Hydrat der Schwefelsäure mit 6 Aequiv. Wasser neben freiem Weingeist sich vorfinden; eine bis zu diesem Punkt verdünnte Säure kocht aber schon bei  $+106^{\circ}$  C.

g) Leitet man durch diese beiden Mischungen einen Strom von trockenem Chlorgas, so wird keine Salzsäure gebildet. Da nun der freie Weingeist bei  $+78^{\circ}$  siedet und durch Chlor augenblicklich zerlegt wird in Salzsäure und in chlorhaltige Produkte, da die Aethylorydsalze hingegen durch Chlor keine Veränderung erfahren, so geht aus diesem Verhalten hervor, daß diese Mischung keinen freien Weingeist enthält. Da nun ferner sich in dieser Mischung Aether und Schwefelsäure in dem Verhältniß befinden, wie in dem sauren schwefelsauren Aethyloryd, so folgt daraus, daß sie keine freie Schwefelsäure enthalten kann, daß sie also als eine Verbindung von saurem schwefelsaurem Aethyloryd mit Wasser betrachtet werden muß.

h) Ueber die Temperatur von  $+140^{\circ}$  erwärmt, zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloryd in dieser Mischung in Aether und Wasser, welche überdestilliren, es entsteht ein dem Sieden ähnliches Aufwallen, indem der Aether Gaszustand annimmt. Wird derselben Schwefelsäurehydrat zugefetzt, so muß die Temperatur auf 150 bis  $160^{\circ}$  gesteigert werden, ehe diese Zerlegung erfolgt. Bei einem großen Uebermaß von Schwefelsäure

schwärzt sich die Mischung, es destilliren nur Spuren von Aether, der größte Theil wird in neue Produkte verwandelt.

i) Setzt man dieser Mischung Weingeist zu, so destillirt der Weingeist im wasserfreien Zustand wieder ab, bis die Temperatur auf  $126$  bis  $127^{\circ}$  gestiegen ist, wo sich neben Weingeist Spuren von Aether entwickeln. Die Zerlegung des sauren schwefelsauren Aethylorydes fängt also an bei einer Temperatur von  $127^{\circ}$ , wenn Weingeist im Ueberschuß vorhanden ist. Setzt man derselben so viel Wasser zu, daß ihr Siedpunkt unterhalb  $+ 126^{\circ}$  herabfällt, so erhält man bei der Destillation keinen Aether, sondern Weingeist.

k) Leitet man durch die auf  $+ 140^{\circ}$  erwärmte Aethermischung einen Strom trockner Luft, so sinkt der Siedpunkt bis auf  $+ 134^{\circ}$ , bei der Abführung derselben verdichtet sich kein Aether, sondern Weingeist.

Dieses Verhalten findet in dem Folgenden seine Erklärung:

l) Ueber die Temperatur von  $140^{\circ}$  hinaus erhitzt, zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloryd in Aether, der sich im Gaszustand abscheidet, und in Schwefelsäure, die sich mit dem unzerlegten Theile mischt.

m) Denkt man sich jedes Theilchen des wasserhaltigen sauren schwefelsauren Aethylorydes aus Aether, Schwefelsäure und Wasser zusammengesetzt, so ist klar, daß die wasserfreie Schwefelsäure in dem Moment, wo sie sich von dem Aether trennt, sich alles freien oder gebundenen Wassers in der Umgebung des Aethers bemächtigen muß.

n) In dem Augenblick also, wo der Aether frei wird, hindert ihn die gleichfalls freie Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden und damit Weingeist zu bilden. Wenn aber der Aetherdampf durch das unzerlegte wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloryd streicht, so muß in dem Aethergase eine gewisse Quantität seines Wassers zum Verdampfen gebracht werden; beide vereinigen sich in diesem Falle nicht mit einander.

Die Oberfläche der wallenden Flüssigkeit besitzt die Temperatur, bei welcher sich das saure schwefelsaure Aethyloryd zerlegt, aber bei diesem Wärmegrade ist das damit verbundene Wasser nicht feuerbeständig; es entsteht gleichzeitig durch Verdunstung Wasserdampf, und durch Zerlegung Aetherdampf, die sich zu Weingeist vereinigen, da sie im Entstehungsmoment zusammentreffen.

Der überdestillirende Weingeist rührt also von der Oberfläche her, der übergehende Aether und das Wasser stammen von der Zerlegung, die im Inneren der Flüssigkeit vor sich geht. Hieraus erklärt sich, warum man keinen Aether erhält, wenn sich die Flüssigkeit nicht im Aufwallen, gleichgültig wie hoch ihre Temperatur sei, befindet; es erklärt sich daraus ferner, warum man nur Weingeist erhält, wenn durch die heiße Mischung ein Luftstrom geleitet wird, indem in dem Innern der Flüssigkeit dieselbe Zerlegung vor sich geht, wie an der Oberfläche.

Mit dem Wassergehalte des sauren schwefelsauren Aethylorydes muß die Tension d. h. die Menge des bei einer bestimmten Temperatur durch Verdunstung gebildeten Wasserdampfes zunehmen. Ein saures schwefelsaures Aethyloryd, welches 4 Aequiv. Wasser enthält, muß bei  $140^{\circ}$  weniger Wasser abgeben, als ein anderes, welches 5 oder 6 Aequiv. Wasser enthält. Hieraus erklären sich folgende Erscheinungen:

Bei der Destillation der angegebenen Aethermischung, welche den Proportionen nach besteht aus:

2 Aequiv. Schwefelsäure	}	$+ 4$ Aequiv. Wasser
1    "    Aether		

destilliren bei 140° Aether, Wasser und Weingeist über und zwar enthalten die ersten Portionen auf 100 Aether 19 Wasser. Das spec. Gewicht des Destillates ist 0,758. Es destillirt also weniger Wasser über, als dem Verhältniß entspricht, in welchem sich beide zu Weingeist vereinigen (100 Aether auf 22,36 Wasser).

Destillirt man eine Mischung von

2 Aequiv. Schwefelsäure	}	100 Th. Schwefelsäurehydrat
1 " Aether		= 48 " Weingeist
5 " Wasser		18 1/2 " Wasser,

so besitzt das übergehende Destillat ein spec. Gewicht von 0,778 und enthält auf 100 Aether 21,43 Wasser.

Wird eine Mischung von

2 Aequiv. Schwefelsäure	}	100 Th. Schwefelsäurehydrat
1 " Aether		= 48 " Weingeist
6 " Wasser		27 " Wasser

der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat Aether und Wasser im Verhältniß wie 100 auf 22, das spec. Gewicht desselben beträgt 0,796 bis 0,798. Dieses ist aber so nahe wie möglich dem spec. Gewicht des Weingeistes. Wenn also in dieser Mischung sich 3 Aequiv. Wasser auf 1 Aequiv. Schwefelsäure befinden, so verdunstet in dem freiverdenden Aetherdampf ein, seinem Volumen gleiches, Volumen Wasserdampf.

Denken wir uns nun in der letzteren Mischung die Hälfte des sauren schwefelsauren Aethylorydes zerlegt, so wird sie enthalten:

1 Aequiv. Schwefelsäure	}	verbunden zu saurem schwefelsaurem Aethyloryd
1/2 " Aether		
1 " freie Schwefelsäure,		
5 1/2 " Wasser.		

Wenn wir nun 1/2 Aequiv. Weingeist wieder zufließen lassen, so wird die freie Schwefelsäure diesen Weingeist zerlegen, wir werden die ursprüngliche Mischung wieder haben, nämlich

2 Aequiv. Schwefelsäure,
1 " Aether,
6 " Wasser.

Diese Mischung wird bei der Destillation Aether und Wasser, im Verhältniß wie im Weingeist, übergehen lassen. Es ist klar, daß sich dieses Verhältniß in keiner Weise ändert, wenn in dem Grade Weingeist tropfenweise zufließt, als seine Bestandtheile, nämlich Aether und Wasser, überdestilliren, in diesem Falle behält die Schwefelsäure ihr Vermögen, den Weingeist in Aether und Wasser zerfallen zu machen bis ins Unendliche fort. Bei der Aetherbereitung wird aber kein wasserfreier, sondern ein wasserhaltiger Weingeist (von 85 bis 90%) angewendet; es kommt also mit jedem Tropfen des zufließenden Weingeistes mehr Wasser zur Schwefelsäure, als dem obigen Verhältniß (1 Aequiv. Schwefelsäure auf 3 Aequiv. Wasser) entspricht.

Es ist nun erwähnt worden, daß eine mit 4 Aequiv. Wasser verbundene Schwefelsäure in der Wärme das Vermögen, den Weingeist in saures schwefelsaures Aethyloryd zu zerlegen, noch besitzt; 2 Aequiv. Schwefelsäure nehmen in diesem Falle 1 Aequiv. Aether auf, und das entstandene saure schwefelsaure Aethyloryd enthält 9 Aequiv. Wasser (8 Aequiv., welche die Säure enthält, und 1 Aequiv. vom Weingeist). Aber diese Mischung, welche bei 124 bis 127° siedet, liefert keinen Aether, sondern Weingeist.

Ein Schwefelsäurehydrat, welches auf 1 Aequiv. Schwefelsäure  $4\frac{1}{2}$  Aequiv. Wasser enthält, siedet für sich bei  $124$  bis  $126^\circ$ , nämlich bei dem Anfangspunkt der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethylorydes. Es ist also klar, daß wenn diese wasserhaltige Säure, mit Aether verbunden, zum Sieden erhitzt wird, daß gleichzeitig an allen Punkten, wo Aether durch Zerlegung frei wird, auch Wasserdampf gebildet wird. Wenn aber Wasser- und Aetherdampf im Entstehungsmoment zusammentreffen, so vereinigen sie sich zu Weingeist. Ein Wassergehalt, welcher auf 2 Aequiv. Schwefelsäure 9 Aequiv. Wasser beträgt, ist mithin die Grenze der Verdünnung des sauren schwefelsauren Aethylorydes, über welche hinaus beim Sieden kein Aether mehr erhalten wird. Bei der Aetherdarstellung mit wasserhaltigem Weingeist wird man also so lange Aether erhalten, bis durch den Wassergehalt des nachfließenden Weingeistes eine Mischung entstanden ist, in welcher auf 1 Aequiv. Schwefelsäure  $4\frac{1}{2}$  Aequiv. Wasser enthalten sind.

Die Erfahrung lehrt nun, daß, bei Anwendung einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure auf 5 Th. Weingeist von  $90\frac{1}{2}$ , die Aetherbildung aufhört, sobald 31 Th. dieses Weingeistes nachgeschossen sind; man bekommt, wenn man mehr nachfließen läßt, Weingeist begleitet von sehr geringen Mengen Aether.

Wenn man nun annimmt, daß der ganze Wassergehalt dieses Weingeistes bei der Schwefelsäure zurückbleibe, während Weingeist (als Aether und Wasser) überdestillirt, so enthält bei diesem Punkte die rückbleibende Schwefelsäure auf 1 Aequiv. wasserfreie Säure etwas mehr als 3 Aequiv. Wasser; da nun aber im Anfange der Destillation mehr Aether, d. h. weniger Wasser, übergeht, als dem Verhältniß wie mit Weingeist entspricht, so kann man, ohne viel zu irren, einen Wassergehalt von  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Aequiv. Wasser, auf 1 Aequiv. Schwefelsäure, als die durch die Erfahrung festgesetzte Grenze einer vortheilhaften Aetherbereitung betrachten. Fließt alsdann kein absoluter, sondern wasserhaltiger Weingeist weiter zu, so entsteht, da sich diese Flüssigkeiten nicht an allen Punkten augenblicklich mischen können, an einzelnen Stellen eine Mischung, welche  $4\frac{1}{2}$  Aequiv. Wasser auf 1 Aequiv. Schwefelsäure enthält, die, wie bemerkt, beim Sieden keinen Aether mehr giebt.

Durch Zusatz von einem Ueberschuß von Schwefelsäurehydrat zu der Aethermischung, wird die Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethylorydes bis zu der Temperatur aufgehalten und verhindert, wo die Elemente des Aethylorydes und der Schwefelsäure auf einander wirken. Dieses geschieht über der Temperatur von  $160^\circ$ . Die Hauptprodukte, die hierbei auftreten, sind schwefelige Säure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle; in gewissen Verhältnissen bildet sich ebenfalls Essigsäure, bei einem großen Ueberschuß von Schwefelsäure erhält man Spuren von Ameisensäure und Kohlenorydgas: so lange sich ölbildendes Gas entwickelt, ist keine Spur von Kohlenäuregas nachweisbar. Während dieser Zersetzung entwickelt sich ölbildendes Gas und schwefelige Säure zu gleichen Raumtheilen, was den Vorgang hinreichend aufklärt.

Die Elemente von 1 Aequiv. saurem schwefelsaurem Aethyloryd vertheilen sich in folgender Weise: es entstehen

2 Aequiv. schwefelige Säure =		$S_2 O_4$
2 " ölbildendes Gas =		$C_2 H_2$
3 " Wasser =		$H_3 O_3$
2 " Kohle im Rückstand =		$C_2$

1 Aequiv. saures schwefelsaures Aethyloryd =  $C_4 H_5 S_2 O_7$

Kohlenstoff und Wasser sind ferner die Elemente der Essigsäure, deren

Bildung eine Verminderung der rückbleibenden Kohlenmenge veranlassen muß. Durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure im Ueberschuß auf Essigsäure entsteht Ameisensäure und schwefelige Säure, und durch die Zersetzung der Ameisensäure durch überschüssige Schwefelsäure Kohlenoxydgas.

Es ist wahrscheinlich, daß sich bei dieser Zersetzung die Elemente der Schwefelsäure und des Aethers zu Aethionsäure oder Nithionsäure ordnen und daß aus der weiteren Zerlegung derselben die genannten Produkte hervorgehen; Ettling hat wenigstens in dem Rückstand eine Säure gefunden, welche in vielen ihrer Eigenschaften mit der Nithionsäure übereinstimmt, allein diese Bildung würde die Mengenverhältnisse der Produkte nicht wieder aufheben. In geringer Menge erhält man hierbei schwefelsaures Aethyloryd-Aetherol (saures Weinöl), dessen Bildung sich leicht erklärt, da es die Elemente von neutralem schwefelsaurem Aethyloryd weniger 1 Aequiv. Wasser enthält. Die im Rückstand bleibende Kohle bildet, ausgewaschen, ein stark abfärbendes Pulver, welches trocken erhitzt Wasser, später Schwefel liefert. Der Schwefelgehalt kann derselben durch Alkalien und Schwefelkohlenstoff nicht entzogen werden."

Die Reinigung des ätherhaltigen Destillates bedarf einer kurzen Erklärung. Der übergegangene Aether enthält nämlich neben Weingeist und Wasser auch schwefelige Säure, welche durch die Behandlung mit Kalkmilch, gebrannter Magnesia oder Aetzkalilauge gebunden und, wenn zugleich Brausestein vorhanden ist, durch den Sauerstoff des Hyperoxydes in Schwefelsäure verwandelt wird. Durch das Wasser der Kalkmilch oder Kalilauge wird auch beim Schütteln der im Aether aufgelöste Weingeist entfernt, zugleich aber auch etwas Aether gelöst, weshalb es bei Bearbeitung größerer Quantitäten vortheilhaft ist, das Waschwasser in einem Destillirapparat für sich bei sehr gelinder Erhitzung der Destillation zu unterwerfen, wo die ersten Antheile fast aus ganz reinem Aether bestehen. Die Rectification des gewaschenen Aethers bei gelinder Wärme ist wegen des von ihm aufgelösten Wassers nothwendig, welches jedoch, so wie der Weingeist, nicht ganz vollständig entfernt werden kann, wenn der Aether nicht mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt wird.

Prüfung des Aethers. Dieser muß die weiter unten angeführten Eigenschaften besitzen und darf nicht Lackmus röthen, nicht nach schwefeliger Säure riechen und auch sonst keinen Nebengeruch besitzen. War die zur Bereitung des Aethers dienende Schwefelsäure selenhaltig, so erhält er einen rettlich- oder lauchartigen Geruch, der selbst durch Destillation über Kohlenpulver nicht entfernt werden kann. Enthält der Aether schwefelige Säure oder Schwefelsäure beigemischt, so verursacht salpetersaurer Baryt darin einen weißen Niederschlag, der auf Zusatz von Salpetersäure bei Gegenwart von schwefeliger Säure wieder gelöst wird, bei Verunreinigung mit Schwefelsäure aber nicht verschwindet. Enthält der Aether Weinöl aufgelöst, so hinterbleibt dieses beim freiwilligen Verdunsten oder giebt sich beim Schütteln mit Wasser durch die bleibende milchige Trübung zu erkennen. Ist der Aether noch wasserhaltig, so hinterbleibt beim freiwilligen Verdunsten eine wässerige Flüssigkeit oder er macht damit geschütteltes kohlen-saures Kali feucht. Die Beimischung von Weingeist wird dadurch erkannt, daß der Aether beim Schütteln mit seinem gleichen Volumen Wasser in einer in 20 gleiche Theile eingetheilten Glasröhre mehr als zu  $\frac{1}{10}$  verschwunden ist, wenn sich beide Flüssigkeiten wieder geschieden haben. Eine Beimischung von Wasser oder Weingeist wird nach Mich aelis auch daran erkannt, daß sich der Aether mit seinem gleichen Volumen Terpenthinöl vermischen läßt, ohne sich wieder zu scheiden oder Wasser oder Weingeist abzusetzen, und daß er das mit Wasser

rectificirte Copaiubalsamöl in jedem Verhältniß vollkommen löst, während bei Gegenwart von Wasser und Weingeist nur eine emulsionartige Flüssigkeit entsteht, nach *Sanoä* hat auch das destillirte Lorbeeröl dieselbe Eigenschaft. Der Aether enthält aber meist etwas Wasser oder Weingeist beigemischt, wenn er streng nach den oben gegebenen Vorschriften der Pharmacopöen bereitet wird.

**Wirkung und Anwendung des Aethers.** Er wirkt flüchtig erregend, belebend, die sensiblen Functionen steigend, krampfstillend, schweiß- und blähungtreibend, auf die Digestionsorgane analeptisch, erregt aber in zu großen Gaben Beseblung, Schwindel und Betäubung, die jedoch schnell vorübergehen, und bei zu starker Einwirkung auf die Digestionsorgane Ekel und Unverdaulichkeit. Man giebt ihn innerlich von 6 bis 20 Tropfen auf Zucker oder in Mituren in nervösen, typhösen, hitzige Ausschlagskrankheiten begleitenden und gastrisch-nervösen Fiebern, gegen typhöse Entzündungen, bei bedeutenden Nervenaffektionen, wo es um rasche Belebung zu thun ist, wie z. B. im nervösen Schwindel, in Ohnmachten, Strick- und Schlagflüssen und Lähmungen, und gegen die große Anzahl von Krampffällen, namentlich bei hysterischen Krämpfen, nervösen Kardialgien, Nervenkoliken, auf Krampf beruhenden Blähbeschwerden, Krampfbrechen, Gebärmutterkrämpfen, krampfhafter Wehenthätigkeit und spastischen Mutterblutungen, außerdem ist er auch gegen den Bandwurm, in Verbindung mit Terpenthinöl, als gallensteinlösendes Mittel und als dynamisches Antidot narkotischer, besonders der durch Schierling bedingten Vergiftungen empfohlen worden. Außerlich wird der Aether als analeptisches, schmerz- und krampfstillendes Mittel in Dunstform in asthmatischen und phthisischen Beschwerden, in Einreibungen bei Gesicht-, Zahn- und Ohrschmerzen, zu Einträufelungen bei beginnender Amaurose in das Auge, bei asthenisch-nervöser Schwerhörigkeit, kariösen Zähnen, ferner als Niesmittel und zu Klystiren bei Ohnmachten und Schwindel und als ein stark abführendes Mittel bei krampfhaften Brucheingklemmungen benutzt. — In der Pharmacie benutzt man ihn zur Bereitung einiger ätherhaltigen Arzneimittel und als Extraktionsmittel für mehrere Pflanzenstoffe und bei analytischen Untersuchungen als Lösungs- und Scheidungsmittel für verschiedene Stoffe.

**Eigenschaften des Aethers.** Er stellt eine farblose, dünnflüssige, sehr bewegliche, tropfbare Flüssigkeit dar, ist bei + 24° von 0,7119, bei + 20° von 0,7154 und bei + 12,5° von 0,7237 spec. Gewicht (vergleiche das spec. Gewicht des von den Pharmacopöen verordneten Aethers oben) und so flüchtig, daß er nach *Say-Lussac* unter einem Druck von 28" *pat.* Barometerstand bei + 35,66°, und nach *Dumas* unter einem Druck von 27,5" *par. Bar.* bei + 34° siedet; er verdampft deshalb sehr schnell, besonders an bewegter Luft, und bringt dabei durch Bindung von Wärme einen hohen Grad von Kälte hervor; bei — 31°C. fängt er an, in weißen glänzenden Blättern zu krystallisiren und bei — 44° erstarrt er gänzlich zu einer festen weißen krystallinischen Masse. Der Aetherdampf hat ein spec. Gewicht von 2,586, ist also 37mal schwerer als das Wasserstoffgas, und in seiner Tension der des Wasserdampfes sehr ähnlich, indem er bei + 18° (der Hälfte seines Siedpunktes) eine Quecksilbersäule von 14 Zoll oder die halbe Höhe des Barometers trägt. Der Aether hat ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen, ist ein Nichtleiter der Electricität, hat einen eigenthümlichen, angenehmen, durchdringenden Geruch und einen scharfen, brennenden, süßlichen, durchdringend gewürzhaften und dabei kühlenden Geschmack und reagirt weder sauer, noch alkalisch. Er ist sehr leicht entzündlich, selbst in Entfernung von einem brennenden Körper, auch durch den elektrischen Funken,

und verbrennt gänzlich mit einer leuchtenden, rauchenden Flamme; sein Dampf mit der 10fachen Menge Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft vermischt, verbrennt mit einer heftigen Explosion (weßhalb bei seiner Bereitung das Verdunsten in geschlossenen Räumen und Einbringen brennender Körper vermieden werden muß und ein Eintritt in dunkle Räume, wo sich Aetherdampf durch Zerbrechen seiner Flaschen u. s. w. entwickelt hat, vor der Entfernung desselben durch Luftzug mit einem brennenden Körper gar nicht gewagt werden darf, wenn nicht die zerstörendsten und gefährlichsten Explosionen vorkommen sollen). Der Aether absorbirt bei der Verbrennung 12 Aequiv. Sauerstoffgas und bildet dabei 4 Aequiv. Kohlenäure und 5 Aequiv. Wasser, ein Beweis, daß er der Formel  $C_4H_8O$ , welche Dumas und Boullay in Folge ihrer Analysen aufstellten, entsprechend zusammengesetzt ist (denn  $C_4H_8O + 12O = 4CO_2 + 5H_2O$ ). Der Aether absorbirt eine große Menge atmosphärische Luft und verbindet sich nach und nach mit dem Sauerstoff zu Wasser und Essigsäure, welche letztere entweder als solche auftritt und die saure Reaction eines lang aufbewahrten Aethers bedingt, zum Theil aber im Bildungsmoment mit einem Theil Aether zu Essigäther zusammentritt; noch schneller findet diese Umänderung beim Kochen des Aethers an der Luft statt (längere Zeit an der Luft gestandener Aether enthält nach J. W. Döbereiner 15% von seinem Volumen Stickgas, ohne eine Spur von Sauerstoffgas). Bei einer höheren Temperatur absorbiren die Aetherdämpfe mit einer außerordentlichen Schnelligkeit Sauerstoffgas; läßt man im Dunkeln auf einen bis zu 150 bis 160° C. erhitzten Ziegelfein Aether tröpfeln, so bilden sich, unter Entwicklung einer blauen, nicht leuchtenden Flamme, Essigsäure, Ameisensäure und Lampensäure (Aldehydsäure), welche letztere sich durch den die Augen zum Thränen reizenden Dampf und ihren erstickenden Geruch zu erkennen giebt; selbst beim Auströpfeln des Aethers auf Wasser, welches eben zu kochen aufgehört hat, tritt dieselbe Erscheinung, nur in schwächerem Grade ein. Gegen Platinmohr und im Glühlämpchen verhält sich der Aether wie der Weingeist. In glühenden Porcellanröhren zerfällt sich der Aetherdampf unter Abscheidung von  $\frac{1}{2}\%$  Kohle in  $\frac{2}{3}\%$  eines krystallinischen, blätterigen, braunen und zum Theil theerartigen Oeles, (wovon der krystallinische Theil in Weingeist, der schmierige aber nur in Aether sich löst) und ein Gemenge von Kohlenwasserstoff im Maximum und Minimum, Kohlenoxydgas und Kohlenäure, welche letztere kaum 1 Procent vom Volumen des Gases beträgt. Leitet man hingegen Aetherdämpfe durch ein glühendes Glasrohr, welches nicht über eine gewisse Temperatur erhitzt werden kann, so bilden sich nach Liebig Aldehyd, Wasser, die beiden Kohlenwasserstoffe, Acetal und eine andere, noch nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffverbindung, welche von Schwefelsäure unter Schwärzung und Verdickung derselben absorbirt wird. Durch Kalk wird der Aether unter Abscheidung von Kohle und Bildung von kohlensaurem Kalk in ölbildendes Gas und eine flüchtige, brennbare Flüssigkeit verwandelt.

Der Aether löst sich in 10 Theilen Wasser, während er selbst  $\frac{1}{36}$  Wasser aufnimmt, weßhalb sich eine Mischung von Aether und Wasser gewöhnlich in eine ätherreiche obere und eine wasserreiche untere Schicht scheidet. Mit Weingeist läßt er sich in allen Verhältnissen mischen und in diesen Gemischen waltet der Aether im Geruch und Geschmack sehr vor, während das spec. Gewicht und der Kochpunkt im geraden Verhältniß des Weingeistgehaltes größer ist; nach Dalton haben Gemenge von Aether von 0,72 spec. Gewicht mit Weingeist von 0,83 spec. Gewicht nachstehende Dichtigkeit bei + 20° C.

Aether in Procent. dem Gewicht nach.	Spec. Gewicht der Mischung.	Aether in Procent. dem Gewicht nach.	Spec. Gewicht der Mischung.
90	= 0,732.	40	= 0,792.
80	= 0,744.	30	= 0,806.
70	= 0,754.	20	= 0,816.
60	= 0,768.	10	= 0,828.
50	= 0,780.		

Die Verbindung des Aethers mit Weingeist wird durch Wasser wieder getrennt, wenn die Menge des Weingeistes nicht zu groß ist, indem sich theils der Aether leichter in wässrigem Weingeist als im Wasser löst, theils aber auch gänzlich vom Wasser gelöst werden kann. Beträgt der Aethergehalt einer weingeistigen Mischung nur 24%, so scheidet er sich schon nicht mehr ab, wenn sie mit ihrem gleichen Volumen Wasser geschüttelt wird. Mit ätherischen und fetten Oelen läßt sich der Aether ebenfalls in jedem Verhältniß vermischen; ein Gehalt von Weingeist oder Wasser verhindert jedoch die Lösung mancher Oele; er löst ferner verschiedene Harze, Caoutchouc, einige Pflanzenalkaloide u. s. w., worüber an betreffenden Orten ein Weiteres angeführt ist.

Der Aether löst in geringer Menge Schwefel und Phosphor auf; nach Bucholz nimmt ein Theil wasserfreier Aether  $\frac{1}{50}$ , gewöhnlicher aber nur  $\frac{1}{240}$  auf und die Lösung zerfällt bald unter Bildung von Phosphorsäure, weshalb sie (vergl. S. 37) nicht lange aufbewahrt werden darf. Die Schwefellösung ist farblos, riecht nach Schwefelwasserstoff, läßt sich mit wenig Wasser vermischen, ohne Schwefel fallen zu lassen, und hinterläßt denselben beim Abdampfen in Nadeln krystallisirt. Er absorbirt ohne Veränderung Stickstoffoxydgas und Cyanogas und löst Blausäure, welche sich in dieser Lösung unzerlegt erhält. Schwefelsäure, in geringer Menge, vereinigt sich nicht mit Aether; bei gleichen Theilen mit einander vermischt, verbinden sie sich aber und das Gemische schwärzt sich nach Boullay, kocht bei  $+ 55^{\circ}$  und giebt bei der Destillation einen zuerst harzigen, später kohligen Rückstand, während sich Weinöl, ölbildendes Gas, Essigsäure und Wasser entwickeln. Wasserfreie Schwefelsäure zerlegt den Aether auf zweierlei Weise; in der Kälte wird Thionsäure, Athionensäure, schwefelsaures Aethyloryd = Aetheröl und saures schwefelsaures Aethyloryd gebildet, welche sich in der Wärme in übergehendes schwefelsaures Aethyloryd = Aetheröl, Wasser, Aether, begleitet von Essigsäure und Ameisensäure, Kohlenoryd, schwefelige Säure und ölbildendes Gas zerlegen. Durch Salpetersäure wird der Aether in der Wärme auf verschiedene Weise verwandelt; treten nämlich zu den Elementen des Aethers aus der Salpetersäure

2 Aequiv. Sauerstoff, so entsteht	1 Aequiv. Aldehyd	u. 2 Aequiv. Wasser,
4 " " " "	1 " Essigsäure	" 2 " "
8 " " " "	2 " Ameisensäure	" 3 " "
10 " " " "	2 " Dralsäure	" 5 " "
12 " " " "	4 " Kohlenensäure	" 5 " "

Salzsäuregas wird in großer Menge vom Aether absorbirt und bei der Destillation der gesättigten Lösung geht Aethylchlorür oder Chlorwasserstoffäther über. Die feuerbeständigen ägenden Alkalien üben im wasserfreien Zustand bei gewöhnlicher Temperatur und Abschluß der Luft keine Wirkung auf den Aether aus; es löst sich etwas Alkali und der Aether nimmt einen unangenehmen Geruch an; bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit wird er braun und man findet nach einiger Zeit einen Theil des Alkali's mit Essigsäure und Ameisensäure verbunden, welche durch Drydation gebildet worden sind,

und die braune Materie scheint von gebildetem Aldehyd herzurühren. Ammoniak wird in großer Menge vom Aether absorbiert. Die Alkalimetalle zerlegen den Aether durch Sauerstoffentziehung, aber sehr langsam und unvollständig; es bilden sich hierbei gasförmige und ärtliche Kohlenwasserstoffverbindungen und das gebildete Alkali tritt mit einem Theil Aether in die oben unter Weingeist beschriebenen Verbindungen (Aetherkali, Aethernatron) ein. Blei, Zink, Eisen oder Zinn oxydiren sich allmählig beim langen Aufbewahren in Aether unter Zutritt von Sauerstoff und es bilden sich essigsaure Salze; Gold, Silber, Kupfer und Wismuth bringen keine Veränderung hervor.

Brom und Jod werden vom Aether in Menge, aber unter Zersetzung desselben von Brom- oder Jodwasserstoffsäure und anderen Produkten, aufgelöst. Wird Chlorgas durch Aether geleitet, so wird er augenblicklich zerlegt und bei gewöhnlicher Temperatur entzündet sich jede Blase von Chlorgas unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung von Kohle; bei niedriger Temperatur wird neben Salzsäure unter anderen ein flüchtiges chlorhaltiges Produkt gebildet, was mit Alkalien in Berührung gebracht, Chlorkalium und essigsaures Kali giebt (vergl. Anhang). Mehrere Chlormetalle wirken ebenfalls auf den Aether zersetzend.

Aetherhaltige officinelle Präparate.

#### Aether spirituosus.

Aether alcoholicus, Aether sulphurico-alcoholicus, Spiritus sulphurico-aethereus s. Aetheris sulphurici, Spiritus aethereus vitriolatus, Spiritus Vitrioli dulcis, Liquor aethereus sulphuricus, Acidum sulphuricum alcoholicum, Acidum vitriolicum vinosum, Liquor anodynus mineralis Hoffmanni; Weingeisthaltiger Aether, Aetherhaltiger Weingeist, Aetherweingeist, Schwefelätherweingeist, Hoffmann's Tropfen, Hoffmann's schmerzstillender mineralischer Liquor. — Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. höls., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex medicam. hamburg.

Darstellung. Der Aetherweingeist wird nach den angegebenen Pharmacopöen auf dreierlei Weise dargestellt, nämlich nach der ursprünglichen Methode durch Destillation von Weingeist über Schwefelsäure, und nach der neueren, ein gleichmäßiges Präparat liefernden Methode, durch Vermischung von Aether und Weingeist, verbunden nach einigen Vorschriften mit Rectification.

##### 1) Durch Destillation.

Pharm. wirt., ist unter Aether aufgeführt.

Pharm. bavar. Ein Gemische von 3 Th. Weingeist von 0,84 mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure wird in einer Retorte mit luftdicht angelegter geräumiger Vorlage bei 30 bis 40° einen Tag lang digerirt und dann bei einer 80° nicht sehr übersteigenden Temperatur so lange destillirt, als noch Aetherstreifen erscheinen, auf den halb erkalteten Rückstand 1½ Th. Weingeist gegeben und auf gleiche Weise destillirt, das Destillat mit ¼ Kalkhydrat vermischt und bei + 60° rectificirt, spec. Gewicht = 0,825 bis 0,835.

Pharm. Hass. Ein Gemische von 4 Theilen höchstrectificirtem Weingeist und 1 Th. Nordhäuser Schwefelsäure wie zuvor destillirt, über den Rückstand noch 3 Th. und hierauf noch eine geringere Quantität Weingeist abdestillirt und das ätherische Destillat zur Entfernung der schwefeligen Säure und das Wasser mit der hinreichenden Quantität gereinigter Pottasche in Berührung gesetzt; dann abgegossen und bei gelinder Wärme rectificirt; spec. Gewicht = 0,8212.

Pharm. austriac. Ein Gemische von 3 Th. Weingeist von 0,83 mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure bis zum Aufstehen der schwefeligen Säure abdestillirt und das ätherische Destillat über der hinreichenden Menge Braunstein und Aetzalk rectificirt; spec. Gewicht = 0,835.

2) Durch Vermischung.

Pharm. boruss. 1 Th. Aether und 3 Th. farbloser Spirit oder höchstrectificirter Weingeist; spec. Gewicht = 0,855 bis 0,865.

Pharm. badens. 1 Th. Aether und 3 Th. höchstrectificirter Weingeist; spec. Gewicht wie zuvor.

Codex med. hamb. 1 Th. Aether und 3 Th. höchstrectificirter Weingeist; spec. Gewicht = 0,82.

3) Durch Vermischung und Rectification.

Pharm. slesv. hols. 1 Th. Aether und 3 Th. höchstrectificirter Weingeist eine Woche hindurch stehen gelassen und dann destillirt; spec. Gewicht = 0,825 bis 0,830.

Pharm. hannov. 1 Th. Aether und 2 Th. höchstrectificirter Weingeist eine Woche lang hindurch stehen gelassen und dann destillirt; spec. Gewicht = 0,816.

Pharm. saxon., wie die Pharm. hannov.; spec. Gewicht = 0,855 bis 0,865.

Der durch Destillation eines Gemisches von Weingeist und Schwefelsäure erhaltene Schwefelätherweingeist kann niemals ein gleichförmiges Präparat geben (vergl. Erklärung der Aetherbildung), hat aber einen weit feineren Geruch als der gemischte; durch Destillation, besonders über frisch ausgeglühte gepulverte Holzkohle, nachdem er hiermit einige Tage digerirt worden ist, wird bewirkt, daß die Bestandtheile der Mischung sich gegenseitig inniger durchdringen und diese hiedurch von feinerem und angenehmerem Geruch wird.

Eigenschaften, Prüfung und Anwendung. Der Schwefelätherweingeist ist in seinen Eigenschaften dem Aether ähnlich; nur riecht und schmeckt er etwas weniger nach Aether, aber zugleich nach Weingeist, und ist etwas weniger flüchtig; mit gleichen Theilen Wasser vermischt, scheidet er etwas Aether ab, aber in jedem größeren Verhältniß mischt er sich mit Wasser ohne Trübung. — Der Schwefelätherweingeist muß das von den Pharmacopöen (s. oben) verlangte spec. Gewicht besitzen, darf nicht fufelig oder schwefelig riechen, nicht Lackmus röthen und beim Vermischen mit Wasser nicht milchig werden oder schweres Oel abscheiden und muß sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig verflüchtigen und beim Vermischen mit seinem gleichen Volumen essigsaurer Kalilösung (aus gleichen Theilen Salz und Wasser bestehend)  $\frac{1}{4}$  oder (nach der Pharm. hannov. und saxon.)  $\frac{1}{2}$  Aether absondern. — Der Schwefelätherweingeist, welcher weniger flüchtig und durchdringend, aber mehr erhitend und auf die Digestionsorgane weit milder wirkt, als der Aether, wird wie dieser bei minder bedeutenden Nervenzufällen, namentlich bei krampf- und schmerzhaften Unterleibsbeschwerden innerlich in Tropfen, auf Zucker und in Mixturen angewendet; äußerlich wird er als Reizmittel, zu Zahn- und Ohrtropfen und zu Einreibungen um das Auge benutzt; sonst dient er noch in der Pharmacie zur Bereitung der ätherischen Tinkturen (vergl. diese in den Tabellen) und als Zusatz und Lösungsmittel für andere nachstehende Heilmittel.

Der Spiritus sulphurico-aethereus camphoratus, Liqueur nervinus, Tinctura aetherea camphorata, Solutio Camphorae spirituos-aetherea, Naphtha Vitrioli camphorata, Camphoräther, Nervenliqueur, wird nach

der Pharm. slesv. hols. und hannov. durch Auflösung von 2 Drachmen Camphor in  $1\frac{1}{2}$  Unzen, nach dem Cod. med. hamb. durch Auflösung von 2 Strupel Camphor in 1 Unze Schwefelätherweingeist dargestellt und dient als ein nervenstärkendes, zertheilendes und schweißtreibendes Mittel bei Gliederkrampf, rheumatischen Schmerzen, Kardialgien und nervösen Fiebern.

**Aether ammoniacatus**, *Naphtha ammoniacalis*, Ammoniakhaltiger Aether, ist ein in der schwedischen Pharmacopöe aufgenommenes Mittel, welches durch Destillation eines Gemisches von gleichen Theilen Salmiak, Wasser, frisch gelöschtem Kalk und Aether (Destillat = 1 Theil), schneller aber durch Vermischung gleicher Theile Salmiakgeist und Aether bereitet wird.

**Aether cum Chloreto ferrici**, *Naphtha martialis*, Aetherische Eisenchloridlösung; wird wasserhaltiges Eisenchlorid mit Aether geschüttelt, so nimmt letzterer das Eisenchlorid auf und scheidet das Wasser ab; die goldgelbe Auflösung wird am Licht unter Abscheidung von krystallinischem Eisenchlorür farblos und enthält dann freie Salzsäure, Chlorwasserstoffäther, eine andere chlorhaltige Verbindung und giebt beim Abdampfen eine braune, harzähnliche, in Aether, aber nicht in Weingeist, Wasser und Terpenthinöl lösliche Masse. Die ätherische Eisenchloridlösung dient zur Bereitung des eisenhaltigen Schwefelätherweingeistes (s. Bd. 3. S. 321—323).

**Aether cum Chloreto hydrargyrico**, *Naphtha mercurialis*, Aetherische Quecksilberchloridlösung, ist eine Lösung von 4 Gran Quecksilbersublimat in  $\frac{1}{2}$  Unze Aether, welche in sehr gut verschlossenen Gefäßen (wegen Verflüchtigung des Aethers und dadurch bedingter Concentration der Lösung) aufbewahrt, besser aber bei Bedarf frisch bereitet werden muß.

**Aether cum Chloreto zincico**, *Naphtha Zinci*, Aetherische Zinkchloridlösung, wird durch Lösung von 1 Drachme trockenem salzsaurem Zink in 2 Drachmen höchstrectificirtem Weingeist und  $\frac{1}{2}$  Unze Aether dargestellt.

**Aether jodatus**, *Naphtha jodata*, Aetherische Jodlösung, wird durch Lösung von 1 Th. Jod in 10 Th. Aether dargestellt und ist immer frisch zu bereiten.

**Aether cum Jodeto hydrargyrico**, *Solutio Jodeti hydrargyrici in Aethere*, Aetherische Quecksilberjodidlösung, wird nach Magendie aus 1 Th. Quecksilberjodid und 12 Th. Aether, nach der Pharm. univ. aus 1 Th. des ersteren und 36 Th. des letzteren durch Lösung dargestellt.

**Aether phosphoratus**, s. Bd. 3. S. 37.

**Aether cum Oleo Terebinthinae**, *Naphtha terebinthinata*, *Mixtura Durandi*, Terpenthinöl-Aether oder *Naphtha*; 2 Drachmen Terpenthinöl in 3 Drachmen Aether gelöst, wird gegen Gallensteine benützt.

Von den Verbindungen des Aetherradikals mit den Salz-  
zeugern, Schwefel und Selen, und des Aethers oder Aethyl-  
oxydes mit den Sauerstoffsäuren.

A. Verbindungen des Aethyls mit den Salzzeugern u. s. w.

Aether hydrochloricus s. muriaticus, Naphtha muriatica;  
Chloräthyl, Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther, leichte  
Salznaphtha, versüßte Salzsäure.

Geschichte und Bildung. Durch die Entdeckung des mittels  
Schwefelsäure dargestellten Aethers wurden die Chemiker veranlaßt, auch  
das Verhalten anderer Säuren gegen Weingeist zu prüfen; so scheinen  
Basilus Valentinus und Paracelsus die ersten Chemiker gewesen  
zu sein, welche eine versüßte Salzsäure darzustellen suchten. Erst im Jahr  
1759 wies jedoch Rouelle die Möglichkeit der Darstellung eines leichten  
Salzäthers mit Gewißheit nach, aber die große Flüchtigkeit desselben (indem  
er schon bei 12°C. siedet) versetzte die Chemiker über seine Existenz lange in  
Ungewißheit, bis endlich Basse und später Gehlen, Thenard und  
Boullay seine Bereitung, die dabei zu erfüllenden Bedingungen und die  
Eigenschaften des Salzäthers näher beschrieben. — Der leichte Salzäther bildet  
sich überall, wo Salzsäure mit Weingeist oder Aether zusammenkommt; ferner bei  
der Destillation vieler leicht zersehbaren Chloride, wie Antimonchlorür, An-  
timonchlorid, Zinnchlorid, Platinchlorid u. s. w., mit Weingeist, in welchen  
letzteren Fällen er aber immer Aldehyd beigemischt enthält; ferner bei der  
Destillation des essigsauren, oralsauren und anderer Aethylorydsalze mit  
Salzsäure. Seine Zusammensetzung wurde zuerst von Thenard ermittelt.

Darstellung. Man destillirt entweder nach Thenard ein Gemische  
gleicher Volumentheile von absolutem Weingeist und concentrirter Salzsäure,  
oder nach Basse und Boullay mit Salzsäuregas auf die S. 282 und 283  
angegebene Weise gesättigten wasserfreien Weingeist aus einer gläsernen Retorte,  
an deren Hals ein Welter'sches Sicherheitsrohr gesetzt ist, dessen äußerer,  
abwärts hängender Schenkel bis auf den Boden einer tubulirten, mit Wasser  
von + 20 bis 25° zur Hälfte gefüllten Flasche geleitet wird, welche aus der  
zweiten Tubulatur durch ein zweischenkeliges Gasleitungsrohr mit einem  
engen, hohen, vollkommen trockenen Glas (sog. Eau de Cologne - Flasche)  
verbunden ist; letzteres wird mit einem Gemische von Kochsalz und Schnee  
oder gepulvertem Eis umgeben und in der Oeffnung nicht vollkommen ver-  
schlossen, damit die im Apparat eingeschlossene Luft und der in derselben  
aufgelöste kleine Theil des Aetherdampfes entweichen kann. Man bringt das  
in der Retorte (in welche zur Vermeidung des beim Sieden des Inhaltes  
sich einstellenden Blasenversens und Stoßens einige Sandkörner, Stücke von  
Platindraht gegeben worden sind) befindliche Gemische durch schwaches Kohlen-  
feuer oder durch die Flamme einer Weingeistlampe zum Sieden und unterhält  
dieses so lange, als noch Blasen aus der mit der Retorte verbundenen Röhre  
durch das Wasser der Mittelflasche steigen. Diese Blasen bestehen anfangs aus  
der in der Retorte enthaltenen atmosphärischen Luft und später aus gas-  
förmigem Chlorwasserstoffäther, welcher sich aber in dem bis zu + 20 bis  
25° erwärmten Wasser nicht verdichten kann, sondern nur an dieses die mit  
übergegangenen Dämpfe von Weingeist und Salzsäure abtritt, und, von  
diesem gereinigt, durch die zweite Gasleitungsrohre in die zweite Flasche  
übergeht, worin er sich wegen der starken Abkühlung verdichtet. Der

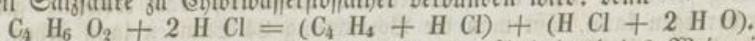
condensirte Aether wird in einer starken Flasche, die mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel versehen und mit Blase verbunden ist, mit dem Stöpsel nach unten stehend, an einem möglichst kühlen Ort aufbewahrt, und diese selbst, bevor sie geöffnet werden soll, jedesmal durch Einstellen in Eis, in eine kaltmachende Mischung oder durch aufgetropften Aether möglichst abgekühlt.

Basse änderte späterhin dieses, mit mancherlei Uebelständen verbundene Verfahren dahin ab, daß er die Salzsäureentwicklung mit der Aetherbildung verband, wobei auf folgende Weise verfahren wird. Man giebt in einem vollkommen trocknen gläsernen Kolben mit enger Oeffnung 2 Pfund wasserfreien Weingeist und vermischt denselben nach und nach in kleiner Portion mit derselben Menge der concentrirten Schwefelsäure mit der Vorsicht, daß der Weingeist kaum dadurch erwärmt und der Kolben nach dem jedesmaligen Eintragen einer Portion Schwefelsäure mit einem Kork verschlossen wird, damit keine Feuchtigkeit angezogen werden kann. Hierauf giebt man in eine vollkommen trockne Retorte 4 Pfund Kochsalz, welches zuvor zur Entfernung des Wassers glühend geschmolzen und in einem erwärmten Mörser mäßig fein pulverisirt worden ist, setzt die Retorte in die Sandkapelle und legt luftdicht einen trocknen Kolben als Vorlage an. Beim Ankitten des Kolbens (mittelft eines aus Käse und Kalk bestehenden Kittes) bringt man eine etwa 10 Zoll lange Thermometerrohre, welche eine nicht zu enge Oeffnung hat und von der Gestalt *7* gebogen ist, so zwischen der Fuge des Kolbens und der Retorte an, daß der kurze Schenkel der Röhre in den Kolben reicht, der längere aber unterhalb des Retortenhalbes perpendicular herabhängt. Diese Röhre dient zur Ableitung des sich entwickelnden salzsauren Gases, welches, wenn es nicht entweichen könnte, entweder den Kitt zerreißen oder den ganzen Apparat zersprengen würde, und mündet in ein hohes Glas, in welchem zur Verdichtung des Salzsäuregases und mit übergehenden Salzäthers einige Unzen wasserfreier Weingeist enthalten sind. Damit der Kitt gehörig trocken und die schwefelhaure Mischung das Kochsalz gehörig durchbringen kann, läßt man die Vorrichtung 24 Stunden lang stehen, umgiebt dann die Vorlage mit Eis, Schnee oder möglichst kaltem Wasser und erwärmt den Inhalt der Retorte durch einige unter die Sandkapelle gelegte brennende Kohlen so schwach, daß der Sand im Innern der Kapelle nur bis auf 75° erwärmt wird, und destillirt bei dieser Temperatur zwei Pfund Flüssigkeit über. Nach dem Erkalten der Retorte wird das Destillat abgenommen und in die Retorte zurückgegossen, in den Kolben 16 Unzen Wasser gegeben und er wieder mit der Ableitungsrohre an den Retortenhals gefittet, aber statt des Weingeistes nur Wasser in der mit dem Ableitungsrohr verbundenen Flasche vorgeschlagen. Bei einer + 62° nicht übersteigenden Temperatur werden in die abermals stark abgekühlte Vorlage 16 bis 18 Unzen Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat abgenommen und schnell in eine kalte Flasche gegossen, verkorrt und einige Minuten der Ruhe überlassen. Der sich hier abscheidende Aether wird von der wässrig sauren Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters behutsam abgenommen, was auch mit demjenigen Aether geschieht, der sich etwa in der zweiten Vorlage angesammelt haben sollte, und in ein mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel versehenes Glas gegossen. — Man kann auf den Inhalt der Retorte nochmals eine Mischung aus 8 Unzen wasserfreiem Weingeist und eben so viel concentrirter Schwefelsäure, so wie auch denjenigen Weingeist geben, in welchem das durch das Ableitungsrohr entwichene Salzsäuregas von der ersten Destillation verdichtet worden ist, und auf die beschriebene Weise verfahren, wobei noch einige Unzen Salzäther gewonnen werden. — Nach J. W. Döbereiner's

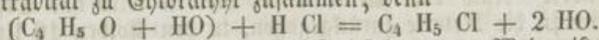
Erfahrung wird bei Befolgung der Basse'schen Methode nur dann die größte Menge Salzäther erhalten, wenn man den längeren Schenkel des Ableitungsröhres 8 bis 12 Zoll tief in Quecksilber, welches in einer weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre enthalten und oben mit wasserfreiem Weingeist bedeckt ist, einsetzt, wodurch der Siedpunkt der Flüssigkeit um einige Grade erhöht und die Einwirkung der Salzsäure auf den Weingeist begünstigt wird.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Chlorwasserstoffäther wird von abhärrender Salzsäure durch Schütteln mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit und von beigemischtem Wasser und Weingeist durch Berührung mit groben Stücken von frisch geschmolzenem Chlorcalcium befreit. Er ist zwar nicht officinell, macht aber einen Bestandtheil des nach der Vorschrift der älteren Pharmacopöen bereiteten versüßten Salzgeistes aus. So giebt noch die Pharm. wirt. vom Jahr 1798 für den Spiritus salis dulcis neben der bereits oben a. b. D. angegebenen Vorschrift eine andere, der zu Folge man  $1\frac{1}{2}$  Unzen concentrirte Salzsäure mit 12 Unzen höchstrectificirtem Weingeist vermischen, das Gemische einige Tage der Ruhe überlassen, dann destilliren und das Destillat einige Male rectificiren soll. Wird hierbei die Vorlage gehörig abgekühlt, so erhält man eine Auflösung von Chlorwasserstoffäther in Weingeist, die den Namen Spiritus hydrochlorico-aethereus führen und nach J. W. Döbereiner's Vorschlag gleichmäßiger durch Vermischung von 1 Th. reinem Chlorwasserstoffäther mit  $3\frac{1}{2}$  Th. alkoholisirtem Weingeist dargestellt werden kann.

Erklärung. Nach der älteren, von Dumas und Boullay aufgestellten Ansicht über die Constitution des Weingeistes würde bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure ein Theil derselben ihm das zu seinem Bestehen erforderliche Wasser entziehen und ihn dadurch in ölbildendes Gas (Aetherin) verwandeln, welches im Momente seines Freiwerdens von einem andern Theil Salzsäure zu Chlorwasserstoffäther verbunden wird: denn



Nach Berzelius und Liebig wird aber das Aethyloryd des Weingeistes durch die Salzsäure ganz nach Art der Metalloryde zersetzt; der Wasserstoff der Salzsäure verbindet sich mit dem Sauerstoff des Aethylorydes zu Wasser, welches nebst dem Hydratwasser abgeschieden wird, und das Chlor tritt mit dem Aetherradikal zu Chloräthyl zusammen; denn



Die Erklärung für die Bereitung des Salzäthers aus Weingeist, Schwefelsäure und Kochsalz beruht auf der Entwicklung von Salzsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salzsäure.

Eigenschaften. Der leichte Salzäther bildet eine farblose Flüssigkeit, hat nach Thénard bei  $+ 5^\circ$  ein spec. Gewicht von 0,874, welches nach Pfaff bei  $0^\circ = 0,869$  und nach Gehlen je nach der Bereitungsmethode, = 0,805 bis 0,845 ist; er hat einen durchdringend gewürzhaften, etwas knoblauchartigen Geruch und einen nicht unangenehmen, etwas süßlichen, kühlend gewürzhaften und zugleich knoblauchartigen Geschmack, siedet bei  $+ 11$  bis  $12^\circ C.$ , brennt unter Entwicklung von Salzsäure aus seinen Oeffnungen strömend mit smaragdgrüner Farbe ohne Ruß, in größeren Massen mit gelbgrüner, ruhender Flamme, und zerfällt beim Leiten durch eine glühende Porcellanröhre in gleiche Raumtheile ölbildendes Gas und Salzsäuregas; er löst sich in 24 Th., nach Gehlen in 50 Th. Wasser; die Lösung hat einen starken und süßlichen Aethergeschmack, reagirt neutral und wirkt nicht auf Silbersalze. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er unter Entwick-

lung von Salzsäuregas, ölbildendem Gas und schwefeliger Säure geschwärzt und von Alkalien durch längere Berührung in Chlormetall und Weingeist verwandelt. Wird sein Dampf mit Chlorgas gemischt sogleich dem Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht eine Verbrennung mit rother Flamme und Explosion; wird das Gemische aber erst 24 Stunden lang im Dunkeln gelassen und dann dem Sonnenlicht ausgesetzt, so bilden sich nach Laurent Salzsäure und Kohlenstoffchlorid ( $C_2 Cl_3$ ). Der Salzäther löst sich in Weingeist und Aether.

Aether hydrobromicus, Bromäthyl, Bromwasserstoffäther, Hydrobromäther.

Dieser von Serullas im Jahr 1827 entdeckte Aether wird auf die Weise erhalten, daß man die Lösung von 1 Th. Brom in 4 Th. Weingeist in eine tubulirte mit einem guten Kühlapparat versehene Retorte bringt, dann  $\frac{1}{8}$  vom Gewicht des Broms Phosphor zusetzt und, nachdem die starke Wärmeentwicklung bei der Auflösung desselben nachgelassen hat, bei gelinder Wärme destillirt; Erklärung s. Nachstehendes. Durch Zusatz von Wasser wird das Bromäthyl als eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit abgeschieden; es ist sehr flüchtig, schwerer wie Wasser und läßt sich unter diesem ohne Zersetzung aufbewahren, hat einen durchdringenden ätherartigen Geruch und Geschmack, läßt sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischen und ist, obgleich noch nicht analysirt, nach der Formel  $C_4 H_5 Br$  zusammengesetzt.

Aether hydriodicus, Jodäthyl, Jodwasserstoffäther, Hydriodäther.

Wurde von Gay-Lussac im Jahr 1814 entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß man ein Gemische von 2 Volumentheilen Jodwasserstoffsäure von 1,700 spec. Gew. mit 1 Volumentheile wasserfreiem Weingeist der Destillation unterwirft. Nach Serullas bringt man eine Lösung von 32 Th. Jod in 80 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht in eine Retorte mit Kühlapparat, setzt nach und nach 2 Th. Phosphor zu, destillirt fast bis zur Trockne, bringt auf den Rückstand nochmals 20 bis 25 Theile Weingeist und destillirt bis zu demselben Punkt. — Das Destillat wird mit Wasser vermischt und der sich abscheidende Aether über Chlorcalcium rectificirt. Kommt Weingeist (Aethylorydhydrat) mit Brom- oder Jodphosphor zusammen, so wird das Hydratwasser zerlegt und eine Phosphorsäure und Brom- oder Jodwasserstoffsäure gebildet, die im Entstehungsmoment mit dem Aether in Wechselwirkung tritt, indem sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Aethylorydes und das Aethyl mit dem Salzzeuger verbindet. Oder es oxydirt sich der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffes des Aethylorydes, welches desoxydirt mit dem Brom oder Jod zusammentritt, welche letztere Annahme durch die Formel  $3 C_4 H_6 O_2 + P_2 J_3 = 3 C_4 H_5 J + (P_2 O_3 + 3 HO)$  ausgedrückt wird. — Das Jodäthyl bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 1,92 spec. Gewicht, siedet bei  $+ 64,8^\circ C.$ , hat einen eigenthümlichen, durchdringenden, ätherartigen Geruch, wird an der Luft unter Absatz von Jod roth, ist schwer entzündlich und stößt auf glühenden Kohlen nur purpurfarbene Dämpfe aus und löst sich in Aether und Weingeist, welche letztere Lösung, Spiritus hydriodico-aethereus, als Heilmittel empfohlen worden ist. Wird sein Dampf, welcher 11,5mal schwerer als Wasserstoffgas ist, durch eine glühende Porcellanröhre getrieben, so zersetzt er sich in Kohle, Jod und einen neuen, nicht untersuchten Körper, welcher Jod und Kohlenstoff enthält, wenig flüchtig und in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslich ist.

Aether hydrofluoricus, Fluoräthyl, Fluorwasserstoffäther.

Diese Aethylverbindung ist noch unbekannt, da derjenige Körper, den man hierfür ausgab und durch Destillation von Schwefelsäure, Weingeist mit einem Fluormetall erhielt, gewöhnlicher Aether ist.

Aether hydrothionicus, Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoffäther.

Wurde von J. W. Döbereiner durch Auflösen von Schwefeleisen in mit Salzsäuregas gesättigtem Weingeist und Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser dargestellt. Nach Löwig erhält man das Schwefeläthyl durch wiederholte Destillation zusammengesetzter Aetherarten über Schwefelkalium oder Schwefelbarium, am leichtesten und reinsten aber beim Erhitzen von schwefelsaurem Aethyloryd-Kali mit genannten Schwefelmetallen in einem Destillationsgefäß, wobei aber alles Wasser vermieden werden muß. Das mit Wasser gewaschene und über Chlorcalcium rectificirte Schwefeläthyl ist eine leichtflüssige, farblose Flüssigkeit, verändert sich nicht an der Luft, ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme, hat einen höchst unangenehmen, durchdringenden Geruch nach Stinkasant und einen süßlichen Geschmack, reagirt neutral, löst sich wenig in Wasser, ertheilt aber diesen Geruch und Geschmack, leicht in Weingeist und Aether, und wird selbst durch kochende Kalilauge nicht zerlegt; bei der Destillation über trocknes Kalihydrat geht ein Theil unzerlegt mit dem aus dem andern Theil gebildeten Weingeist über; es wirkt nicht auf Quecksilberoryd, giebt aber mit eßigsaurem Bleioryd einen gelben Niederschlag und läßt beim Vermischen mit einer weingeistigen Lösung von Fünffach-Schwefelkalium ein weißes Pulver fallen, welches wahrscheinlich Schwefel ist, der sich aus dem Schwefeläthyl, welches sich mit der niedrigsten Schwefelungsstufe des Kaliums verbindet, abgeschieden hat. Seine Zusammensetzung wird analog den übrigen Aethylverbindungen =  $C_4 H_5 S$  angenommen.

Das Schwefeläthyl kann mit Schwefelwasserstoff eine chemische Verbindung eingehen, die Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl benannt worden ist und von Zeise entdeckt wurde. Man erhält diese Verbindung am reichlichsten und einfachsten nach Liebig auf die Weise, daß man eine Kalilauge von 1,28 spec. Gewicht vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Aethyloryd-Kali von gleichem spec. Gewicht vermischt, im Wasserbad mit sorgfältiger Abkühlung der Destillation unterwirft, das Destillat aber, wenn es freien Schwefelwasserstoff, Weingeist und Wasser enthält, mit etwas Quecksilberoryd behandelt und über Chlorcalcium einige Zeit stehen läßt. Der Proceß läßt sich durch die Formel

$$(KS + HS) + (CaO + C_4 H_5 O + 2 SO_2) = (C_4 H_5 S + HS) + (CaO + SO_2) + (KO + SO_3)$$

verstänlichen.  $C_4 H_5 S + HS$  ist aber gleich  $C_4 H_6 S_2$ , also Weingeist, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; Zeise betrachtete diese Verbindung als die Wasserstoffsäure eines Radikals =  $C_4 H_5 S_2 + H$ , welche er wegen der großen Energie, mit der sie auf Quecksilberoryd wirkt, Mercaptan (von Mercurium captans) nannte, und nahm ferner an, daß der Wasserstoff gegen Metalle vertauscht werden könnte, weshalb er das Radikal der angenommenen Wasserstoffsäure Mercaptum (von Mercurio aptum) und die Verbindung selbst Mercaptide nannte. Dieses Mercaptum konnte er aber nicht isolirt darstellen, und Berzelius, Liebig u. A. betrachteten das Mercaptan als die oben genannte Verbindung und die Mercaptide aus Schwefelmetallen und Schwefeläthyl bestehend, also der Wasserstoff des Schwefel-

wasserstoffes durch ein Metall vertreten wird und letzterer selbst, wie im Weingeist das Wasser, die Rolle einer schwachen Säure spielt. — Das Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl bildet eine farblose, ätherartige Flüssigkeit, hat ein spec. Gewicht von 0,842 (nach Zeise bei  $+15^{\circ}$ ) oder 0,835 (nach Liebig bei  $+21^{\circ}$ ), siedet nach Zeise bei  $62^{\circ}$  bis  $63^{\circ}$  und wird bei  $-22^{\circ}$  noch nicht fest, ist aber nach Liebig so flüchtig, daß es schon bei  $+36,2^{\circ}$  kocht und ein Tropfen an dem Ende eines Glasrohres in der Luft herumgeschwenkt durch die bei seiner Verdunstung stattfindende Kälte zum Theil zu einer blättrigen Masse erstarrt, die bald wieder schmilzt und sich vollständig verflüchtigt; es hat einen durchdringenden zwiebelartigen Geruch und Geschmack, ist sehr entzündlich und brennt mit blauer Flamme, ist neutral, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und wird aus Weingeist durch Wasser zum Theil wieder abgeschieden; es löst Schwefel und Phosphor zwar langsam, aber in einiger Menge, und auch Jod auf, durch welches es braun wird. Seine von Zeise ermittelte Zusammensetzung stimmt mit der Formel  $C_2 H_2 S + HS$ . — Wird es mit Kalium oder Natrium zusammengebracht, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und es bildet sich Schwefeläthyl-Schwefelkalium =  $KS + C_2 H_2 S$ , oder Schwefeläthyl-Schwefelnatrium; ersteres bildet nach der Abdestillation des überschüssigen Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyls eine weiße, körnige, glanzlose Masse, die sich im trocknen Zustand bis zu  $100^{\circ}$  ohne Zersetzung erhitzen läßt, in höherer Temperatur aber schmilzt, schwarz wird und ein Gemenge von Schwefelkalium und Kohle hinterläßt; es löst sich leicht und rasch in Wasser, weniger leicht in Weingeist; letztere Lösung läßt sich ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzen, während die wässerige, welche, frisch bereitet, Bleisalze gelb fällt, sich leicht zersetzt und dann Bleisalze weiß fällt. Die Schwefelnatriumverbindung verhält sich analog. Die Verbindungen mit den Metallen werden unmittelbar durch Zusammenbringen der weingeistigen Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl-Lösung mit den entsprechenden Dryden, Chloriden oder Sauerstoffsalzen hervorgebracht; die Verbindung mit Blei bildet citronengelbe Nadeln und Blättchen, die mit Kupfer ist gelblich weiß, die mit Quecksilber krystallinisch weiß, die mit Silber farblos, die mit Gold bildet einen farblosen, dicken, gallertartigen Brei und die mit Platin ist weiß und nicht zusammenhängend.

Bei der Destillation der höheren Schwefelungsstufen von Kalium oder Barium mit schwefelsaurem Aethyloryd-Kali erhält man nach Zeise neben Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl einen anderen, bei weitem weniger flüchtigen Körper, welchen er Thialöl nannte; es ist wahrscheinlich ein Aethyl-Trisulfuret =  $C_2 H_2 S_3$ . — Bei der Destillation von Schwefelcyankalium mit einem Gemische von Weingeist und Schwefelsäure erhält man eine unerträglich riechende, süßlich schmeckende, ölartige, zwischen  $66$  bis  $72^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die man als Schwefelcyanäthyl betrachtete, nach Liebig aber keinen Stickstoff, also auch kein Cyan enthält, und wahrscheinlich ein Gemenge von Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl und vielleicht Aethyltrisulfuret ist.

Selenäthyl soll nach Löwig bei der Destillation von Selenkalium mit schwefelsaurem Aethyloryd-Kali gebildet werden können.

Aether hydrocyanicus, Cyanäthyl, Cyanwasserstoff-äther.

Diese Verbindung wurde von Pelouze entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß man ein trocknes Gemenge von Cyankalium und schwefelsaurem Aethylorydkali bei einer gelinde steigenden Wärme der Destillation unterwirft und das Produkt bei gelinder Wärme über Chlorcalcium rectificirt.

Das Cyanäthyl bildet eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, knoblauchartigem Geruch, hat ein spec. Gewicht von 0,787, siedet bei  $+ 82^{\circ}$ , ist leicht entzündlich, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird durch Quecksilberoxyd, aber nicht durch Alkalien zerlegt und wirkt auf Thiere höchst giftig. Es ist als Arzneimittel vorgeschlagen worden, aber wegen seines unangenehmen Geruches wieder außer Gebrauch gekommen. Zusammensetzung =  $C_4 H_5 + Cy$ .

Von den Verbindungen des Aethylorydes mit den Säure-  
stoffsäuren.

Das Aethyloryd verbindet sich mit Wasser zu Aethylorydhydrat oder Weingeist und mit den Säuren zu neutralen und sauren Salzen. Die neutralen Aethylorydsalze stellen die sog. Aetherarten dar, welche ohne Reaction auf die Pflanzenfarben sind und sich von den unorganischen Salzen dadurch unterscheiden, daß die Säuren oder das Aethyloryd bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch eine andere Säure oder ein Metalloryd ersetzt werden kann. Sie zerfallen schon in gewöhnlicher, noch schneller aber in erhöhter Temperatur bei der Berührung mit Alkalihydraten in Weingeist und in das Alkalisalz ihrer Säure, indem der durch Alkali freiwerdende Aether im Entstehungsmoment das Hydratwasser des Alkalis aufnimmt. Manche neutrale Aethylorydsalze werden jedoch durch Alkalien und Metalloryde nur zur Hälfte zerlegt und verwandeln sich in Doppelsalze mit metallischer Basis, welche, so viel bis jetzt bekannt, in Wasser löslich und in Beziehung auf den einen Zustand der einen Base, des Aethylorydes, den nämlichen Charakter wie die neutralen Salze besitzen, aber in Beziehung auf die zweite Basis, das Metalloryd, diese durch ein anderes Metalloryd vertreten oder durch stärkere Affinität entzogen werden kann, in welchem letzteren Fall die Basis durch ein Aequivalent Wasser ersetzt wird und sich die sauren Aethylorydsalze oder sog. Aethersäuren bilden. Diese haben im concentrirten Zustand eine gewisse Beständigkeit, lassen sich bis auf  $100^{\circ}$  Grad ohne Veränderung erhitzen und manche derselben, deren Säure ein wenig oder gar nicht flüchtiges Hydrat bildet, zerlegen sich in höherer Temperatur in überdestillirenden Aether und zurückbleibendes Säurehydrat. Bei der Verdünnung mit Wasser zerlegen sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller aber in der Wärme, wobei ein Säurehydrat entsteht und der abgeschiedene Aether im Moment seines Freiwerdens Wasser aufnimmt und in Weingeist verwandelt wird (m. vergl. ein Weiteres unter Erklärung des Aethers).

1) Saure Aethylorydsalze; Aethersäuren.

Saures oder doppeltschwefelsaures Aethyloryd, Weinschwefelsäure, Aetherschwefelsäure; Acidum vinosulphuricum s. aetherosulphuricum.

Man erhält diese, bereits von Sertürner und Serullas erkannte Säure durch Vermischung des Weingeistes mit Schwefelsäure, nämlich entweder wenn 2 Theile wasserfreier Weingeist unter künstlicher Abkühlung mit 3 Theilen Schwefelsäurehydrat oder dieselben Gewichtsmengen mit wasserhaltigem Weingeist unter Erwärmung auf  $100^{\circ}$  vermischt werden. Die kalten Mischungen werden mit Wasser verdünnt, und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt oder Bleioryd gesättigt; die ungebundene Schwefelsäure tritt mit dem Baryt oder Bleioryd zu einer unlöslichen Verbindung zusammen,

während die mit dem Aethyloryd verbundene Schwefelsäure mit den genannten Basen lösliche Salze bildet. Das Filtrat wird abgedampft und entweder durch Schwefelwasserstoff, wenn es Bleisalz gelöst enthält, oder vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure — wenn es Barytsalz ist — zersetzt, und die von dem Schwefelblei oder schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit im luftleeren Raum bis auf ein spec. Gewicht von 1,32, worüber sie ohne Zersetzung nicht weiter concentrirt werden kann, verdampft. Am reinsten und schnellsten erhält man das saure schwefelsaure Aethyloryd, wenn man das schwefelsaure Aethyloryd-Aetherol (s. unten bei Produkten der tiefer eindringenden Wirkung von Schwefelsäure auf Weingeist und Aether) mit 4 Theilen Wasser gelinde erwärmt, wobei sich das Aetherol in Gestalt eines gelben Oeles absondert, während das saure schwefelsaure Aethyloryd vom Wasser gelöst wird. Es bildet eine sehr sauer schmeckende Flüssigkeit, welche im verdünnten Zustand weder in gelinder Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung abgedampft werden kann. Nach ersterer Methode dargestellt, ist es klar und zerfällt in der Hitze durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Aether in schwefelige Säure, ölbildendes Gas und Weingeist, im verdünnten Zustand in Schwefelsäurehydrat und Weingeist. Durch Salpetersäure oder Chlor wird das Aethyloryd darin zersetzt und Schwefelsäure frei. Die concentrirte Lösung giebt bei der Erwärmung mit mehreren Säuren, z. B. Schleimsäure, Glainsäure, Talgsäure u. s. w. schleimsaures, elainsaures, talgsaures u. s. w. Aethyloryd und Schwefelsäurehydrat, und mit den Salzen der flüchtigen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. neutrales, essigsaures oder ameisensaures Aethyloryd und saure schwefelsaure Salze; das saure schwefelsaure Aethyloryd ist nach der Formel  $C_4 H_5 O + 2 SO_3$  zusammengesetzt und enthält im ungebundenen Zustand noch 1 Aequiv. Wasser, wonach man es als  $(C_4 H_5 O + SO_3) + (SO_3 + HO)$  betrachten kann.

Das saure schwefelsaure Aethyloryd bildet bei der Neutralisation mit Basen Doppelsalze, welche am leichtesten auf die Weise dargestellt werden, daß man das Kalk-, Baryt- oder Bleisalz mit kohlensaurem Alkali zersetzt, oder die Metalloxyde in der wässerigen Lösung des reinen sauren schwefelsauren Aethyloryd bis zur Sättigung auflöst oder dieses mit löslichen schwefelsauren Salzen zersetzt. Sie enthalten auf 2 Aequiv. Schwefelsäure und 1 Aequiv. Aethyloryd 1 Aequiv. der zugesetzten Base, sind ohne Ausnahme in Wasser und in Weingeist löslich, weshalb die Schwefelsäure darin durch kein Reagens, sondern erst nach der Erhitzung mit etwas verdünnter Salzsäure erkannt wird und enthalten alle, mit Ausnahme des Kalisalzes, Krystallwasser, was sie bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgeben. Bei der trocknen Destillation geben sie, je nach der Temperatur, schwefelsaures Aethyloryd-Aetherol und Weingeist, schwefelige Säure, ölbildendes Gas und als Rückstand ein mit Kohle vermengtes schwefelsaures Salz; mit Kalk bis zu  $150^\circ$  erhitzt, zerlegen sie sich gänzlich in schwefelsaures Aethyloryd-Aetherol und Weingeist und in schwefelsaure Salze. Bei der Destillation des Barytsalzes mit Schwefelsäure, welche 4 Aequiv. Wasser enthält, wird Aether und Weingeist entwickelt; die concentrirten wässerigen Lösungen werden beim Kochen, jedoch sehr langsam, zersetzt und es entstehen saure schwefelsaure oder neutrale Salze und freie Schwefelsäure, während Weingeist entweicht; Chlor wirkt nicht verändernd auf die Lösungen. Das mit Kali übersättigte Kali- oder Natronsalz kann ohne Veränderung gekocht und abgedampft werden; beim Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien werden alle Salze zerstört, indem sich das Aethyloryd zersetzt und alle Schwefel-

säure von dem Alkali gebunden wird. — Die wichtigsten Doppelsalze sind: Schwefelsaures Aethyloryd = Kali =  $C_4 H_5 O + KO + 2 SO_3$ , stellt farblose, klare, wasserfreie, dem chlorfauren Kali ähnliche Blätter dar, ist luftbeständig, hat einen süßlich salzigen Geschmack und löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser und in wässrigem Weingeist, aber nicht in wasserfreiem und in Aether. Schwefelsaurer = Aethyloryd = Baryt =  $C_4 H_5 O + BaO + 2 SO_3 + 2 HO$ , bildet glänzende, durchsichtige Tafeln oder rhombische Prismen, ist luftbeständig, verliert bei Behandlung mit kochendem wasserfreiem Weingeist sein halbes, in einem Luftstrom von  $50^\circ$  und im luftleeren Raum sein ganzes Krystallwasser, hat einen scharf salzigen Geschmack und löst sich leicht in Wasser, nicht in kaltem, wenig in heißem Weingeist. Schwefelsaurer Aethyloryd = Kalk, wie das Barytsalz zusammengesetzt, bildet breite, dünne, lange, sechsseitige Blätter, löst sich in  $1\frac{1}{4}$  Th. Wasser, auch in warmem Weingeist und giebt nach Marchand bei der trocknen Destillation eine geringe Menge eines besonderen flüchtigen, mit Wasser, Weingeist und Aether mischbaren Körpers. Neutrales schwefelsaures Aethyloryd = Bleioryd, wie das Barytsalz zusammengesetzt, bildet große, farblose, durchsichtige Tafeln, reagirt sauer, ist sehr löslich in Wasser und Weingeist, und zerlegt sich allmählig von selbst, indem es Aether aushaucht und durch Ausscheidung von schwefelsaurem Aethyloryd = Aetheröl schmierig wird. Basisches schwefelsaures Aethyloryd = Bleioryd =  $C_4 H_5 O + 2 PbO + 2 SO_3$ , wird durch Digestion des vorigen mit Bleioryd erhalten, ist eine weiße unkrystallinische Masse, neutral, löst sich leicht in Wasser und Weingeist und liefert bei der trocknen Destillation ohne irgend ein anderes Produkt Weingeist und schwefelsaures Aethyloryd = Aetheröl. — Neutrales schwefelsaures Aethyloryd ist bis jetzt unbekannt.

Saures oder doppelt phosphorsaures Aethyloryd, Weinsphosphorsäure, Aetherphosphorsäure. Acidum vinophosphoricum s. aetherophosphoricum.

Diese, von Lassaigue entdeckte und von Pelouze näher untersuchte Aethylverbindung erhält man nach Lasterem beim Vermischen gleicher Theile von 95procentigem Weingeist mit Phosphorsäurehydrat, wo unter starker Erhitzung die Verbindung eintritt; ist die Säure mit so viel Wasser verdünnt, daß sie ein spec. Gewicht von 1,2 hat, so wirkt sie nicht mehr auf den Weingeist. Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt, nach 24 Stunden mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Baryt bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, das Filtrat concentrirt, mit Schwefelsäure vorsichtig zerlegt, und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit zuerst im Wasserbad und dann im luftleeren Raum über concentrirter Schwefelsäure verdunstet, wo das saure phosphorsaure Aethyloryd als eine syrupartige, farblose, sehr saure Flüssigkeit zurückbleibt, welche nach Pelouze Neigung zur Krystallisation zeigt, Eiweiß coagulirt und sich mit Wasser, Weingeist und Aether mischen läßt; die verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden, die concentrirte zerfällt aber in höherer Temperatur unter Entwicklung von Aether und Weingeist, zuletzt brennbarer Gasarten und unter Abscheidung von Kohle. Die Zusammensetzung des sauren phosphorsauren Aethylorydes wird durch die Formel  $C_4 H_5 O + P_2 O_5 + 2 H O$  ausgedrückt; bei der Verbindung mit Basen, welche auf 1 Aequiv. Metall 1 Aequiv. Sauerstoff enthalten, werden die 2 Aequiv. Wasser durch 2 Aequiv. Basis vertreten; diese Doppelsalze werden entweder durch unmittelbare Sättigung oder durch Zerlegung des Barytsalzes mit löslichen kohlensauren oder schwefelsauren Salzen dargestellt; sie verhalten sich den schwefelsauren

Aethyloryd = Doppelsalzen analog. Phosphorsaures Aethyloryd = Baryt =  $C_4 H_5 O + 2 BaO + P_2 O_5 + 12 HO$ , krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, sechsseitigen Tafeln, deren bei  $+ 40^\circ$  gesättigte Lösung beim Erhitzen zum Sieden zu einem krystallinischen Brei des wasserhaltigen Salzes gerinnt; es löst sich bei  $0^\circ$  in 30, bei  $+ 20^\circ$  in 15, bei  $+ 40^\circ$  in 11 und bei  $+ 100^\circ$  in 36 Theilen Wasser; sein Wassergehalt wird bei  $+ 150^\circ$  vollständig ausgetrieben.

Arsensaures Aethyloryd, Weinarsensäure, Aetherarsensäure, Acidum vinarsenicum s. aetherarsenicum.

Diese von d'Arcet entdeckte Aethylverbindung bildet sich beim Erwärmen von Weingeist mit concentrirter Arsensäure und unterscheidet sich von dem sauren phosphorsauren Aethyloryd dadurch, daß sie 3 Aequiv. Basis, nämlich 2 Aequiv. Aethyloryd und 1 Aequiv. Wasser enthält, was durch Metalloryde vertreten werden kann. Die Formel dieser Verbindung ist  $2 C_4 H_5 O + As_2 O_5 + HO$ , die des Barytsalzes  $2 C_4 H_5 O + BaO + As_2 O_5$ . Diese Angaben bedürfen jedoch nach der Bestätigung, da es nicht wahrscheinlich ist, daß sich die Arsensäure in dieser Verbindung abweichend von der Phosphorsäure, welche sie in allen anderen Verbindungen nachahmt, verhalte.

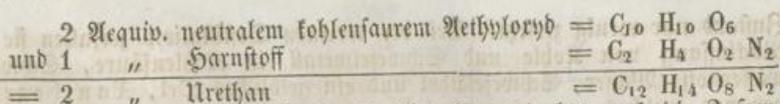
Saures oder doppeltoralsaures Aethyloryd, Weinoralsäure, Aetheroralsäure, Acidum vinoxalicum s. aetheroxalicum.

Diese Aethylorydverbindung wird nach Mitscherlich auf die Weise erhalten, daß man neutrales oralsaures Aethyloryd (s. unter den neutralen Aethylorydsalzen) in Weingeist löst und die Hälfte der in Verbindung enthaltenen Oralsäure mit der entsprechenden Menge Kalihydrat (in Weingeist gelöst) sättigt, wobei sich oralsaures Aethyloryd-Kali, welches in Weingeist unlöslich ist, abscheidet; nach dem Waschen mit wasserfreiem Weingeist wird es in wässrigem Weingeist gelöst und die Lösung so lange mit einer Auflösung von Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; in der Flüssigkeit bleibt die saure Aethylorydverbindung mit Weingeist und Wasser; frei von Weingeist erhält man sie aber, wenn man die wässrige Lösung des Barytsalzes mit Schwefelsäure zersetzt; die sehr sauer schmeckende Flüssigkeit wird beim freiwilligen oder künstlichen Verdampfen in Weingeist und Oralsäure zersetzt. Die Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_4 H_5 O + 2 C_2 O_3 + HO$  ausgedrückt; die Doppelsalze werden sehr leicht zersetzt. Oralsaures Aethyloryd-Kali bildet krystallinische Schuppen oder Blättchen, ist wasserfrei, löst sich vollständig in 75procentigen, aber nicht in wasserfreiem Weingeist und wird im trocknen Zustand noch nicht bei  $+ 100^\circ$ , aber schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht durch Säuren und Basen zerlegt. Oralsaurer Aethyloryd-Baryt, erhalten durch Sättigung des durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschiedenen sauren oralsauren Aethylorydes mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten des Filtrates für sich, aber im luftleeren Raum, ist schwierig krystallisirbar und im Wasser äußerst löslich.

Saures oder doppelt-kohlen-saures Aethyloryd, Weinkohlensäure, Aetherkohlen-säure, Acidum vinocarbonicum s. aethero-carbonicum.

Wurde von Dumas und Peligot nur in der Verbindung mit Kali untersucht und scheint für sich nicht bestehen zu können. Das kohlen-saure Aethyloryd-Kali =  $C_4 H_5 O + KO + 2 CO_2$  erhält man, wenn glühend-geschmolzenes Kalihydrat in wasserfreiem Weingeist gelöst und die abgekühlte Lösung mit Kohlen-säuregas gesättigt wird, wobei sich neben der Aetherverbindung neutrales und doppelt kohlen-saures Kali bildet, wegen deren Unlöslichkeit die Flüssigkeit geseht; man bringt das Ganze mit Aether ver-

dünnt auf einen Filter, wäscht anfangs hiermit und dann mit Weingeist aus, welcher die Aethylverbindung löst; aus dieser weingeistigen Lösung wird sie wieder durch Aether niederschlagen, auf einen Filter gesammelt, sorgfältig zwischen Fliesspapier ausgepreßt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Es bildet weiche, fettartig anzufühlende, perlmutterglänzende Schuppen, zerfällt mit Wasser zusammengebracht augenblicklich in Weingeist und doppelt kohlensaures Kali und giebt bei der trocknen Destillation kohlensaures Gas, eine aetherartige Flüssigkeit und ein brennbares Gas und hinterläßt kohlensaures Kali mit Kohle. Das saure kohlensaure Aethyloryd, welches merkwürdiger Weise genau die Zusammensetzung des wasserfreien Rohrzuckers hat, dann  $C_4 H_5 O + 2 CO_2 = C_6 H_5 O_3$ , bildet mit Ammoniumoryd ebenfalls ein Doppelsalz, wenn Ammoniak in Weingeist gelöst mit Kohlensäuregas gesättigt wird; es kann aber auf demselben Wege von dem gleichzeitig gebildeten wasserfreien kohlensauren Ammoniak nicht geschieden werden. — Chlorkohlensäureäther, Drychlorcarbonäther, Aether oxychlorocarbonicum, nennt Dumas eine Verbindung, in welcher die Elemente von 1 Aequiv. Kohlensäure des sauren kohlensauren Aethylorydes durch ein Aequiv. Chlorkohlenoryd ersetzt sind; es ist jedoch ungewiß, ob diese Verbindung Aethyl oder Aethyloryd enthält, da es nicht gelingt, durch Zersetzung eine andere Aethylverbindung z. B. Weingeist zu erhalten. Sie bildet sich und wird erhalten, wenn man wasserfreien Weingeist mit Chlorkohlenoryd sättigt, wobei er sich erwärmt und in zwei Schichten kommt, wovon die obere Wasser, Weingeist und Salzsäure, die untere aber die neue Verbindung enthält, welche durch Stehenlassen über Bleioryd und Chlorcalcium und nachherige Rectification von freier Salzsäure und Wasser befreit wird. Der Chlorkohlensäureäther bildet eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von 1,133 spec. Gewicht, hat einen ätherartigen, erstickenden, die Augen zum Thränen reizenden, in der Ferne jedoch angenehmen Geruch, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, siedet bei  $+ 94^\circ$ , ist entzündlich und brennt mit grüner Flamme, zerlegt sich in warmem Wasser in Salzsäure und nicht näher untersuchte Produkte, wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte unter Entwicklung von Salzsäure, in der Wärme unter Schwärzung zersetzt und ist nach der Formel  $C_6 H_5 Cl O_4$  zusammengesetzt; Dumas betrachtet ihn als eine Verbindung von Aether =  $C_4 H_5 O$ , mit einer hypothetischen Säure, Chlorkohlensäure =  $C^1 Cl O_3$ , Berzelius aber als eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Aethyloryd =  $C_4 H_5 O + CO_2$  mit Chlorkohlenoryd =  $C Cl O$ . — Wird dieser Aether mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht, so findet unter Wärmeerwicklung eine Zersetzung statt; es bildet sich nach Dumas Salmiak und ein neuer Körper, den er Urethan, Löwig aber Aethercarboamid benannt hat und dadurch erhalten wird, daß man die Flüssigkeit im luftleeren Raum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet und den Rückstand bei gelinder Wärme der Destillation unterwirft, wobei das Urethan als eine farblose, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit übergeht und der Salmiak zurückbleibt. Es stellt eine farblose, perlmutterglänzende, krystallinische, dem Wallrath ähnliche Masse dar, schmilzt bei  $+ 100^\circ$ , ist bei  $+ 180^\circ$  unverändert flüchtig, löst sich leicht im Wasser und Weingeist und scheidet sich hieraus beim freiwilligen Verdampfen leicht in voluminösen Krystallen ab, wird im feuchten Zustand beim Erhitzen und durch Alkalien unter Ammoniakentwicklung zersetzt, wirkt in der wässrigen Lösung nicht auf Metallsalze und ist nach der Formel  $C_6 H_7 NO_2$  zusammengesetzt, also Chlorkohlensäureäther, in welcher das Chlor durch Amid =  $H_2 N$  vertreten ist, kann aber auch betrachtet werden als eine Verbindung von



woher sein Namen (Urea ether) abgeleitet ist, und hat auch die Zusammensetzung des noch nicht dargestellten wasserfreien milchsauren Ammoniafs.

Doppelt kohlen-schwefelsaures Aethyloryd, Aetherschwefelkohlenstoffsaure, Aethyloryd-Bisulfocarbonat, Kanthogensaure, Acidum sulfocarbonicum s. xanthicum.

Diese bis jetzt nur in Verbindung mit Wasser oder Metalloryden bekannte Aetherverbindung wurde von Zeise entdeckt und wegen der gelben Farbe ihrer Salze Kanthogensaure benannt; später ermittelte er aber erst die wahre Natur dieser Verbindung, die er für eine besondere Säure gehalten hatte. Das doppelt kohlen-schwefelsaure Aethyloryd wird auf nachstehende Weise bereitet: man löst glühend geschmolzenes Kalihydrat in der Kälte bis zur Sättigung in wasserfreiem Weingeist auf und setzt dann zu der Lösung so viel Schwefelkohlenstoff, als davon aufgenommen wird; hierbei bildet sich kohlen-schwefelsaures Aethyloryd-Kali, welches sich meist bei der Temperaturerniedrigung der Flüssigkeit bis auf  $0^{\circ}$  als ein Brei von feinen Krystallen ausscheidet, der auf einem Filter gesammelt, mit Aether ausgewaschen, ausgepresst und bei Abschluß der Luft getrocknet wird; findet keine Krystallisation der mit Schwefelkohlenstoff gesättigten geistigen Kalilösung statt, so muß man die Flüssigkeit in gelinder Wärme und am besten in einer Retorte concentriren. Das getrocknete kohlen-schwefelsaure Aethylorydkali wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, wodurch sich nach einiger Zeit eine milchige Flüssigkeit bildet, die bei Zusatz von mehr Wasser das doppelt kohlen-schwefelsaure Aethyloryd als ein farbloses oder gelblich gefärbtes Del absetzt, das schnell mit Wasser gewaschen und durch Stehenlassen über Chlorcalcium entwässert wird. — Das so dargestellte doppelt kohlen-schwefelsaure Aethyloryd bildet eine ölarartige Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser, hat einen eigenthümlichen, stark und durchdringend unangenehmen Geruch und einen scharfen, schwach sauren, hintennach bitterlichen Geschmack, röthet und bleicht hintenher das Lackmuspapier, ist sehr entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme, bedeckt sich an der Luft und in lufthaltigem Wasser mit einer weißen Kruste, zersetzt sich schon bei  $+24^{\circ}$  mit Steigerung der Temperatur durch das chemisch gebundene Wasser in Weingeist und Schwefelkohlenstoff, wird durch Jod unter Bildung von Jodwasserstoff in einen öartigen Körper verwandelt, zersetzt die kohlen-sauren Alkalien unter Entwicklung von Kohlen-säure und Bildung von kohlen-schwefelsauren Aethyloryd-Alkalien und ist nach der Formel  $C_4H_2O + 2CS_2 + HO$  zusammengesetzt. Seine Doppelsalze, in welchen das Hydratwasser durch 1 Aequiv. Basfs vertreten ist, werden entweder wie das Kali- und Natronsalz, durch Lösung von Schwefelkohlenstoff in mit Kali oder Natron gesättigtem, wasserfreiem Weingeist oder, wie die übrigen, welche unlöslich sind, durch doppelte Zerfegung dargestellt; sie sind gelblich oder gelb, können bei Abschluß der Luft unverändert erhalten werden, und entwickeln beim Oeffnen des Gefäßes stets den Geruch des kohlen-schwefelsauren Aethylorydes; die in Wasser löslichen zerfallen beim Sieden in Weingeist, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, während ein Gemenge von kohlen-saurem und schwefelsaurem Alkali, Schwefel und Schwefelkohlenstoff-Alkalimetall zurückbleibt; die Doppelsalze der reinen und erdigen Alkalien werden durch Säuren zerlegt, das Kupferorydul-Bleisalz aber nicht durch verdünnte Säuren verändert und das trockne Bleisalz durch Schwefelwasserstoff gar nicht und im feuchten

Zustand nur wenig zerfällt. Bei der trocknen Destillation zerfallen sie mit Rücklassung von Kohle und Schwefelmetall in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasser, Schwefeläthyl und ein gelbliches Del, Kanthogenöl benannt, welches ganz eigenthümlich riecht, süßlich schmeckt, neutral ist, sehr leicht mit blauer Flamme verbrennt, sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist löst, nicht auf Kupfer- und Bleisalze wirkt und ein Gemenge von Mercaptan, Thialöl und Thialäther ist. Das kohlen-schwefelsaure Aethyloryd = Kali =  $C_4H_5O + KO + 2 CS_2$ , bildet farblose oder schwach gelbliche, wasserfreie Nadeln, verwandelt sich an feuchter Luft in unterschwefligsaures Kali und löst sich in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether; die wässrige Lösung hat eine gelbe Farbe und sehr bitteren, eigenthümlichen Geschmack. Kohlen-schwefelsaures Aethyloryd = Kupferorydul bildet sich bei der Zersetzung des Kalisalzes mit einem Kupferorydulsalz und scheidet sich in citronengelben Flocken ab, die mit einem andern Körper verunreinigt sind, welcher durch den bei der Umwandlung des Drydes in Drydul frei gewordenen Sauerstoff gebildet worden ist und nach Couerbe durch Aether ausgezogen werden kann, bei dessen Verdunsten ein flüssiges, in niedriger Temperatur krystallisirtes Del zurückbleibt, welches keinen Schwefel, sondern Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniß wie im ölbildenden Gas enthält. Derselbe Körper scheint nach Zeise bei der Auflösung des Kupferorydulsalzes in verdünnter Salpetersäure zurückzubleiben.

Saures weinsteinsaures Aethyloryd, Aetherweinsteinsäure oder Aetherweinsteinsäure, Acidum aetherotartaricum s. vinotartaricum.

Diese Aethylverbindung wurde von Guerin Barry entdeckt; sie bildet sich schon bei der Sättigung des wasserfreien Weingeistes mit krystallisirter Weinsteinsäure in der Kälte und vollständiger in der Wärme; beim Verdünnen, Abdampfen und Verdunsten im luftleeren Raume neben Schwefelsäure erhält man schöne rhombische Prismen der Aethylverbindung, welche von der anhängenden Weinsteinsäure durch Auflösung, Behandlung mit kohlen-saurem Baryt, Zersetzung des löslichen Barytsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrates befreit werden. Das saure weinsteinsäure Aethyloryd bildet entweder verlängerte rhombische Prismen oder eine weiße krystallinische Masse, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, wird bei  $+ 30^\circ$  weich, bei  $+ 90^\circ$  zu einem flüssigen Syrup, bei  $140^\circ$  noch flüssiger und bei  $165^\circ$  zerfällt; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit dem Geruch nach Weinsteinsäure mit leuchtender Flamme, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, giebt es Weingeist, Wasser, Essigsäure, essigsaures Aethyloryd, Kohlensäure, brennbare Gasarten, ein empyreumatisches Del und eine dem Aceton ähnliche, flüchtige, brennbare Flüssigkeit und hinterläßt Kohle; es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und wird von concentrirter Schwefelsäure bei  $+ 66^\circ$  ohne Schwärzung aufgelöst, in höherer Temperatur aber zerfällt. Zusammensetzung =  $C_4H_5O + 2C_4H_2O_5 + HO$ . Die wässrige Lösung zerfällt sich im verdünnten Zustand beim längeren Aufbewahren unter Schimmelbildung und beim langen Sieden unter Zerlegung in Weingeist und Weinsteinsäure, wirkt nicht auf Kalisalze, giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der bei der Annäherung zur Neutralität wieder verschwindet, bei der Uebersäuerung aber wieder zum Vorschein kommt, und mit Kalkwasser einen in Säuren löslichen Niederschlag, wirkt aber nicht auf Strontianwasser und verdünnte Bleisalzlösungen, bringt aber in concentrirten Lösungen perlmutterglänzende,

in Salpetersäure lösliche Krystalle hervor, und löst Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf.

Saures traubensaures Aethyloryd, Aethertraubensäure, Weintraubensäure, Acidum aetheroracimosum s. vinoracimosum.

Diese ebenfalls von Guerin Barry entdeckte Aethylverbindung wird wie die vorige dargestellt, bildet farblose Prismen, ist geruchlos, hat einen sauren, hintennach süßlichen Geschmack, ist nach der Formel  $C_4H_5O + 2C_4H_2O_5 + HO$  zusammengesetzt und verhält sich wie das saure weinsteinsaure Aethyloryd. Die wässrige Lösung giebt mit Kalkwasser einen im Ueberschuß in Wasser nicht, aber in Salpetersäure löslichen, und mit Strontianwasser einen im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, giebt auch mit Kali und Natron in Wasser schwer lösliche Niederschläge und fällt essigsaures Bleioryd weiß.

Saures camphorsaures Aethyloryd, Aethercamphorsäure, Weincamphorsäure, Acidum aetherocamphoricum s. vinocamphoricum.

Diese Verbindung ist von Malaguti entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß man 2 Th. krystallisirte Camphorsäure, 4 Th. wasserfreien Weingeist und 1 Th. concentrirte Schwefelsäure in einer Retorte der Destillation unterwirft, bis die Hälfte übergegangen ist, das Destillat nochmals über den Rückstand cohobirt und diesen dann mit Wasser verdünnt, wobei sich das camphorsaure Aethyloryd als eine öartige, syrupdicke Flüssigkeit niederschlägt; es wird durch Auflösung in verdünnter Kalilauge, Fällung mit Salzsäure, Waschen mit Wasser und Stehenlassen im luftleeren Raume über Schwefelsäure gereinigt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur von Syrupconsistenz, farblos und durchscheinend, hat bei  $+20^\circ$  ein spec. Gewicht von 1,095, riecht schwach eigenthümlich, schmeckt unangenehm bitter, nicht sauer und röthet erst nach längerer Zeit das Lackmuspapier; es verliert bei  $+130^\circ$  nichts am Gewicht und geräth bei  $+196^\circ$  ins Sieden, wo es bei immer steigender Temperatur unter Schwärzung zerfällt wird, indem Weingeist, brennbare Gasarten und ein neuer krystallinischer Körper übergehen, welcher letztere die Consistenz der Speisganzbutter hat und nach dem Lösen in siedendem Weingeist Krystalle von wasserfreier Camphorsäure giebt und in der Mutterlauge neutrales camphorsaures Aethyloryd enthält. Das saure camphorsaure Aethyloryd ist wenig in Wasser löslich und wird beim Kochen hiermit in Camphorsäurehydrat und in die neutrale Aethylverbindung zerlegt; es ist nach der Formel  $C_4H_5O + 2C_{10}H_7O_2 + HO$  zusammengesetzt und bildet mit den Alkalien und Metalloryden Doppelsalze, in welchen sein Wasser durch 1 Aequiv. Metalloryd ersetzt ist; die Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich, die übrigen lassen sich als schwer lösliche Niederschläge durch doppelte Zersetzung darstellen. Das camphorsaure Aethyloryd = Kupferoryd, welches durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoryd mit camphorsaurem Aethyloryd-Ammoniak erhalten wird, soll ein anderthalb-basisches Salz mit 4 Aequiv. Wasser sein. Camphorsaures Aethyloryd = Silberoryd, ist ein weißer, gallertartiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag und im trockenen Zustand nach der Formel  $C_4H_5O + AgO + 2C_{10}H_7O_2$  zusammengesetzt.

Doppelt cyanursaures Aethyloryd.

Wurde von Liebig und Wöhler entdeckt und ist am leichtesten auf die Weise darzustellen, daß man in ein Gemenge von gleichen Volumentheilen wasserfreiem Weingeist und Aether so lange Dämpfe von Cyanhydrat leitet, als sie noch aufgenommen werden; nach 24 Stunden Ruhe hat sich die gebildete Aethylverbindung krystallinisch abgeschieden und wird

von gleichzeitig gebildetem Cyanid durch Umkrystallisation aus Weingeist oder Wasser geschieden. Es bildet farblose, durchsichtige, glänzende Nadeln und Säulen, schmilzt in der Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich in offenen Gefäßen in Dämpfen verflüchtigt, die sich in der Luft als ein feiner, lockerer, sehr voluminöser Schnee verdichten, zerlegt sich beim trocknen Erhitzen in einer Retorte in übergehendes Wasser und Weingeist und in zurückbleibende Cyanursäure, ist geruchlos, hat keinen Geschmack, löst sich nicht in kaltem, leicht in heißem Wasser und Weingeist, schwierig in kaltem Weingeist und in Aether, wird von den Alkalien in Weingeist und in cyanursaures und cyansaures Alkali verwandelt, ist in der Lösung ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, geht mit den Metalloryden keine Verbindungen ein und ist nach der Formel  $3C_4H_5O + 2Cy_3O_3 + 6HO$  zusammengesetzt. — In der neuesten Zeit haben die Entdecker dieser Aethylverbindung nachgewiesen, daß in der Mutterlauge von derselben noch eine andere Verbindung enthalten ist, welche bei Verdampfen in großen, durchsichtigen, leicht schmelzbaren und sehr flüchtigen, in Wasser, Weingeist und Aether sehr löslichen Tafeln und Blättern krystallisirt und Cyansaures Aethyloryd =  $C_4H_5O + CyO + 2HO$ , ist, also der folgenden Klasse zugehört, aber sich von den Verbindungen dieser Art durch ihren Wassergehalt unterscheidet.

## 2) Neutrale Aethylorydsalze, zusammengesetzte Aetherarten.

### Aether nitricus.

Aether nitrosus, Naphtha Nitri s. nitrica; salpetersaures Aethyloryd, Salpeteräther, salpetrigsaurer Aether, Salpeter-naphtha. Officinell als Bestandtheil des versüßten Salpetergeistes (Spiritus nitri dulcis).

Geschichte. In Lull's Schriften wird zuerst einer versüßten Salpetersäure, Acidum nitri dulcificatum, Erwähnung gethan und dieselbe durch Destillation von gebranntem Vitriol, Salpeter und Alaun, von jedem 1 Theil, gebranntem Weinstein und Zinnober, von jedem  $\frac{1}{2}$  Theil, mit 1 Theil alkoholisirtem Weingeist dargestellt. Aber schon im 15ten Jahrhundert gab Basil. Valentinus eine andere Methode zur Bereitung dieses Präparates, nämlich Scheidewasser mit Weingeist zu destilliren, ein Verfahren, das in Beziehung auf die Gewichtsverhältnisse durch Friedr. Hoffmann, Leichmeyer, Boerhaave, Caspar Neumann, Spielmann, Bucholz u. A. verschiedentlich abgeändert, aber noch jetzt befolgt wird. Der Salpeteräther selbst wurde im Jahre 1681 von Kunkel entdeckt, nach Spielmann soll aber schon Snellen seiner erwähnt haben; die Entdeckung dieses Aethers ist aber entweder nicht allgemein bekannt geworden, oder wieder in Vergessenheit gerathen, da Ravier im Jahr 1742 die Bildung eines ätherischen Körpers beim ruhigen Stehen eines behutsam gemachten Gemisches von 8 Theilen rauchender Salpetersäure und 12 Theilen Weingeist in kaltem Wasser oder Eis für etwas Neues hielt und vier Jahre später auch in Deutschland von Sebastiani dieser Aether als ein neu entdeckter Körper untersucht und beschrieben wurde; die gegebenen Methoden waren jedoch sehr mangelhaft, und Wallerius, Baumé, Henkel, Woulf, Vogues, Mitouard, Libeisin und Black beschäftigten sich noch in demselben Jahrhundert mit der Ermittlung einer besseren Bereitungsmethode des Salpeteräthers, unter welchen die von Black ermittelte durch die

von Götting, Hempel, Dehne, Hahnemann, Hagen, Dollfuß, Bernhardt, Westrumb, Berzelius, Döbereiner u. A. angestellten Prüfungen als die vortheilhafteste anerkannt wurde. Im Jahr 1802 machte Brugnatelli eine andere Methode der Salpeterätherbereitung bekannt, nach welcher man 1 Theil Zucker und 2 Theile Weingeist in eine, mit einer geräumigen und gut abzukühlenden Vorlage versehene tubulirte Retorte geben und durch die Tubulatur 3 Theile rauchende Salpetersäure nachgießen soll, wobei bald Erhitzung und Lösung des Zuckers eintritt, das Ganze ins Sieden geräth und der gebildete Aether in kurzer Zeit überdestillirt. Thenard studirte zuerst genau den Proceß der Aetherbildung und analysirte den Aether, was von Dumas und Boullay wiederholt wurde; diese Chemiker berichtigten die Thenard'schen Angaben und zeigten, daß der Salpeteräther eine Verbindung von Aether (Aethyloryd) und salpetriger Säure sei, wodurch viele Erscheinungen und die Bildung dieser Verbindung nach der von Bucholz gemachten Erfahrung bei der Einwirkung reiner salpetriger Säure auf Weingeist erklärlich wurden.

**Darstellung.** Die beste Methode zur Bereitung des Salpeteräthers ist die von Black ermittelte, welche nach Berzelius auf folgende Art ausgeführt wird: Man gießt in eine cylindrische Flasche 9 Theile Weingeist von 0,83 spec. Gewicht, läßt dann mittelst eines langen, bis an den Boden der Flasche reichenden Trichters mit sehr enger Oeffnung unter den Weingeist 4 Theile Wasser mit der Vorsicht fließen, daß beide Flüssigkeiten sich nicht vermischen, und gießt hierauf mit derselben Vorsicht unter das Wasser 8 Theile concentrirte, rauchende, dunkelgelbe Salpetersäure (ein Gemische von salpetriger Säure und Salpetersäurehydrat), so daß die Flasche nun 3 über einander geschichtete Flüssigkeiten enthält, von welcher die unterste Salpetersäure, die mittlere Wasser und die obere Weingeist ist. Die Flasche muß davon  $\frac{1}{2}$  angefüllt und wenigstens dreimal so hoch als weit sein, damit die Wasserschicht nicht zu dünn wird. Die Flasche wird an einen Ort gestellt, dessen Temperatur nicht  $+ 15^{\circ}$  C. übersteigt, und zwar so, daß sie nach der Einfüllung der Flüssigkeiten nicht mehr von der Stelle genommen wird, weil sich diese sonst leicht bei einer Bewegung der Flasche mit einander vermischen und dadurch so sehr erwärmen würden, daß eine heftige und für den Arbeiter höchst gefährliche Reaction zwischen Weingeist und Säure stattfände. Die Oeffnung der auf obige Weise zum Theil angefüllten Flaschen wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine zweischenkelige gebogene feine Glasröhre geht, deren äußerer Schenkel bis auf den Boden einer engen, zur Hälfte mit Weingeist angefüllten Flasche reicht. Durch die Anziehungskraft des Weingeistes und der Säure zum Wasser begegnen sich allmählig beide in diesem, welches sich anfangs schwach trübt und blau, dann grün und zuletzt farblos wird. Es erfolgt dabei eine schwache Gasentwicklung, die von einem eigenen klingenden Laute begleitet ist. Anfangs entwickelt sich Kohlenstoffgas und dann Stickstoffoxydgas, dessen Menge zunimmt, während ersteres beständig abnimmt, ohne jedoch gänzlich aufzuhören. Die Flüssigkeiten vermischen sich nach und nach, so daß die Wasserschicht immer tiefer herunterkommt, und zuletzt bleiben nur zwei Schichten übrig, von welcher die obere gelb und Salpeteräther, die untere farblos und sauer ist. Gegen das Ende der Aetherbildung entwickelt sich auch, außer den genannten Gasarten, auch eine kleine Menge Stickstoffoxydulgas. Die Menge dieser Gasarten ist im Ganzen nicht groß, jedoch sind sie mit Salpeterätherdämpfen geschwängert, weshalb sie durch den Weingeist geleitet werden, welcher den Aether aufnimmt und später zu einer neuen Aetherbereitung benutzt werden

fann. Nach 48, höchstens 60 Stunden ist der Aether fertig; man öffnet dann die Flasche, scheidet den Aether so schnell wie möglich von der wässerig-sauren Flüssigkeit ab und reinigt ihn auf die unten anzuführende Weise. Da bei dieser Operation der Weingeist und die Salpetersäure nur wenig anders auf einander wirken, als zur Aetherbildung erforderlich ist, so erhält man dem Gewichte nach beinahe so viel Salpeteräther, als die Gewichtsmenge der Säure beträgt, während bei Befolgung derjenigen Vorschriften, nach welchen mittels Destillation der Aether gewonnen werden soll, die Salpetersäure zugleich einen zerstörenden Einfluß ausübt und die Ausbeute des Salpeteräthers viel geringer wird.

Eine dem Black'schen Verfahren ähnliche Bereitungsmethode des Salpeteräthers ist von den Herausgebern des Dispensatorii Borussico-Brandenburgici vom Jahr 1781 vorgeschrieben worden. Man soll nämlich eine beliebige Menge mäßig starker, nicht rauchender Salpetersäure (sog. doppeltes Scheidewasser) in eine zu verschließende Flasche geben und auf die Säure eine gleiche Menge Weingeist von 0,83 spec. Gewicht mit der Vorsicht gießen, daß dieser über der Säure stehen bleibt, dann das Ganze mit einem Kork, durch welchen ein sehr enges Glasröhrchen steckt, verschlossen 4 Tage lang an einem kühlen Ort stehen lassen, hierauf den gebildeten, oben auf schwimmenden Aether abnehmen, mit kaltem Wasser waschen und aufbewahren. Heyer fand bei der Prüfung dieser Methode, daß man von 12 Unzen Weingeist 8 Unzen und in kurzer Zeit den meisten Aether erhält, wenn man statt der Flasche eine Retorte anwendet, welche mit einer tubulirten, mit gepulvertem Eis oder Schnee umgebenen Vorlage luftdicht verbunden und diese in der Tubulatur zur Entweichung der atmosphärischen Luft und der auftretenden Gasarten mit einer Gasleitungsrohre versehen ist. Der gebildete Aether verdampft zum Theil ohne äußere Erhitzung der Retorte und verdichtet sich in der abgefühlten Vorlage.

Thenard schreibt zur Gewinnung des Salpeteräthers durch Destillation folgendes Verfahren vor: Gleiche Theile Weingeist von 0,84 und Salpetersäure von 1,28 bis 1,30 spec. Gewicht in einer geräumigen tubulirten Retorte kalt zu vermischen und diese mit einem aus 5 Flaschen bestehenden Woulf'schen Apparat zu verbinden, welcher durch Eis oder Schnee kalt erhalten ward. Die erstere dieser Flaschen ist leer, während die übrigen vier zur Hälfte mit einer gesättigten Kochsalzlösung angefüllt sind. Die Retorte wird nun mit wenigen brennenden Kohlen erwärmt, die sogleich entfernt werden, sobald sich in der gemischten Flüssigkeit Gasentwicklung zu zeigen anfängt; die Mischung erhitzt sich dann von selbst, so daß mitunter die Retorte von Zeit zu Zeit mit einem nassen Schwamm abgekühlt werden muß. Die Operation geht rasch vor sich und ist beendigt, sobald das Kochen der Flüssigkeit in der Retorte von selbst aufhört. In den vorgelegten Flaschen findet man nun den Aether aufgesammelt, den meisten in der ersten und abnehmende Mengen in den folgenden. Die sämtlichen Aetherportionen werden gesammelt und nachher gereinigt. Westrumb destillirte von einem Gemische von 6 Theilen alkoholisirtem Weingeist mit 1 Theil rauchender Salpetersäure, die nur in sehr kleinen Portionen zu dem Weingeist gemischt werden darf, 2 Theile der Flüssigkeit ab und schüttelte das Destillat mit Kalkwasser.

Voigt wandte zuerst Salpeter und Schwefelsäure zur Darstellung des Salpeteräthers an und Bucholz, welcher diese Methode vortheilhaft fand, gab hierzu folgende Vorschrift: 16 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht werden unter gehörigen Vorsichtsmaßregeln mit 5 Th. concentrirter Schwefel-

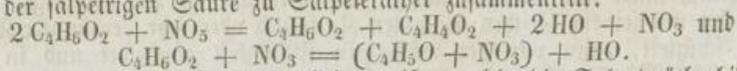
säure vermischt, worauf man die kalte Mischung in eine geräumige Retorte giebt, in welcher sich 8 Theile gereinigter und gröblich zerstückelter Salpeter befinden; an den Hals der Retorte ist eine geräumige tubulirte Vorlage gefittet, welche durch eine passend gebogene Glasröhre mit einer Woulf'schen Flasche verbunden ist, die etwas Wasser enthält, in welches die Glasröhre eintaucht; Vorlage und Flasche werden mit Schnee oder möglichst kaltem Wasser umgeben, worauf man den Inhalt der Retorte bei gelinder Wärme so weit abdestillirt, bis 12 Theile der Flüssigkeit übergegangen sind, und das aus Salpeteräther bestehende Destillat reinigt. — Auch durch Stehenlassen über trockenem salpetersaurem Kalk erhält man den Salpeteräther frei von Wasser und Weingeist.

Der auf die eine oder die andere Weise gewonnene Salpeteräther ist gewöhnlich sauer und weingeisthaltig, und wird auf die Art gereinigt, daß man ihn mit seinem gleichen Volumen Kalkmilch oder sehr verdünnter Kalilauge schüttelt, dann von der wässrigen Flüssigkeit abscheidet und in der gelindesten Wärme über eine kleine Menge Chlorcalcium und gebrannter Magnesia rectificirt, worauf man ihn in kleinen, völlig trocknen und luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Der gereinigte Salpeteräther nach den angegebenen Vorschriften ist jedoch kein reines salpetrigsaures Aethyloryd, sondern enthält immer wechselnde Mengen von Aldehyd beigemischt, der ihm nicht entzogen werden kann. Frei hiervon erhält man ihn nach der Angabe Liebig's in dessen Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie, wenn man reine salpetrige Säure, wie schon Bucholz, Gay-Lussac, Duflos u. A. vorgeschlagen hatten, auf Weingeist wirken läßt. Nach Liebig verfährt man dabei auf folgende Weise: an den Hals einer geräumigen, tubulirten Retorte wird ein 2 bis 3 Fuß langes und dann nach unten gebogenes Glasrohr mittels eines durchbohrten Korfes gesetzt, und der nach unten gebogene Theil des Rohrs in eine dreihalsige Woulf'sche Flasche bis an den Boden derselben geleitet und diese aus der entgegengesetzten Oeffnung mittels einer langen weiten Glasröhre mit dem Kühlapparat, wie er bei der Aetherbereitung beschrieben und abgebildet ist, verbunden und an diesen eine Vorlage gesetzt. Nun giebt man durch die mittlere, mit einem Stöpsel nachher zu verschließende Oeffnung der Woulf'schen Flasche eine Mischung von 2 Theilen 85procentigem Weingeist und 1 Th. Wasser und in die Retorte durch die Tubulatur 1 Th. Stärkmehl und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht. Die Retorte wird nun im Wasserbad erwärmt, wobei aus ihrem Inhalt reine salpetrige Säure entwickelt wird, die in den Weingeist einströmend sich augenblicklich mit dem Aethyloryd desselben zu Salpeteräther verbindet, welcher sich verflüchtigt, und in dem gehörig beschickten Kühlapparat verdichtet, in einem fortwährenden Strahle überdestillirt. Die aus der Retorte kommende Röhre muß während der Entwicklung der salpetrigen Säure durch umgelegtes nasses Papier abgekühlt werden, weil sonst das Gas zu mächtig auf den Weingeist wirkt und dieser bei einer gewissen Sättigung mit salpetriger Säure ins heftigste Sieden kommt, von welchem Moment an kein reiner Salpeteräther mehr überdestillirt. Das Destillat wird durch Schütteln mit Wasser von beigemischttem Weingeist und durch Stehenlassen über Chlorcalcium vom Wasser befreit. — J. W. Döbereiner führt in seiner Ausgabe der Bucholz'schen Theorie und Praxis pharmaceutisch-chemischer Arbeiten, Leipzig und Basel, 1831, S. 702 und 703 an, daß man eine sehr reichliche Menge des reinsten Salpeteräther erhalte, wenn man 20 Theile halb salpetrigsaures Bleioryd (erhalten durch Kochen von 100 Theilen

salpetersaurem Bleioryd und 80 Theilen Plumbiol oder Bleiblättchen mit hinreichendem Wasser, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist und beim Erkalten ein schuppiges, goldgelbes Salz niedersfällt) in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte mit einer kalten Mischung aus 7,5 Th. conc. Schwefelsäure und 12 Th. Weingeist von 0,94 spec. Gewicht übergießt und das Gemische mit möglichster Abkühlung der Vorlage bei der gelindesten Erwärmung destillirt, wobei man gegen 5 Th. Salpeteräther erhält, der wie oben gereinigt wird.

Erklärung. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist wird 1 Aequiv. desselben in 2 Aequiv. Wasser und 1 Aequiv. Aldehyd verwandelt, während die Salpetersäure zur salpetrigen Säure reducirt wird welche ein zweites Aequiv. Weingeist in Wasser und Aethyloryd zerlegt, das mit der salpetrigen Säure zu Salpeteräther zusammentritt:



Da nun die salpetrige Säure allein es ist, welche die Salpeterätherbildung bedingt, so ist es zweckmäßiger, diese im reinen Zustand auf den Weingeist wirken zu lassen, wodurch die Bildung von Aldehyd vermieden und die Ausbeute von Aether vergrößert wird.

Eigenschaften. Der gewöhnliche, d. h. aldehydhaltige Salpeteräther ist unter + 21° tropfbar, flüchtig, blaßgelb, und bei + 40 von 0,886 spec. Gewicht, hat einen höchst angenehmen ätherartigen Geruch nach reifen Reinette-Äpfeln und einen süßlichen, brennenden und etwas äpfelartigen Geschmack, siedet bei + 21° und wird selbst in verschlossenen Gefäßen beim Aufbewahren sauer, entwickelt dabei Stickstofforydgas und zersprengt deshalb leicht die Gefäße, worin er eingeschlossen ist; dieses Sauerwerden findet noch schneller beim Aufbewahren über Wasser oder bei Zutritt der Luft statt, und rührt theilweise davon her, daß sich der Aldehyd auf Kosten der salpetrigen Säure oxydirt und Aldehydsäure, Essigsäure und Ameisensäure gebildet wird; bei Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten giebt der gewöhnliche Salpeteräther Aldehydharz und die Flüssigkeit enthält salpetersaures, salpetrigsaures und ein anderes noch nicht untersuchtes Salz. Der reine Salpeteräther hat den Geruch des gewöhnlichen, verbunden mit dem nach Ungarweinen, siedet bei + 16,4°, hat bei + 15° ein spec. Gewicht von 0,947 und mischt sich mit einer geistigen Kalklösung ohne Bräunung, während sich der gewöhnliche hiermit unter Bildung von Aldehydharz dunkelbraun färbt. Der reine Salpeteräther ist nach der Formel  $C_2H_5O + NO_3$  zusammengesetzt; er löst sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Aether und Weingeist (s. Nachfolgendes), nimmt Phosphor und Schwefel in geringer Menge und verhält sich im Uebrigen wie Aether im Allgemeinen.

### Aether nitricus spirituus.

Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus aethereus nitratus, Naphtha nitrica spirituosa, Acidum nitricum alcoolisatum, Spiritus Nitri dulcis; Salpeterätherweingeist, salpeterätherhaltiger Weingeist, versüßte Salpetersäure, versüßter Salpetergeist. Pharm. wirt., bavaric., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex medicament. hamburg.

Darstellung. Der Salpeterätherweingeist (über dessen Geschichte vergl. Salpeteräther) könnte am einfachsten durch Vermischung von 1 Th. reinem Salpeteräther und 4 bis 8 Theilen wasserfreiem Weingeist dargestellt

werden, da man hierdurch ein gleichmäßiges Präparat erhält. Gewöhnlich wird er aber durch Destillation eines Gemisches von Weingeist und Salpetersäure dargestellt; die Gewichtsverhältnisse beider und das spec. Gewicht des gereinigten Destillates sind nachstehende:

Pharm. wirt. 1 Th. rauchende Salpetersäure und 8 Th. höchstrectificirter Weingeist; Menge des Destillates und spec. Gewicht?

Pharm. bavar. 1 Th. Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht und 6 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gewicht;  $4\frac{1}{2}$  Th. Destillat und 0,84 spec. Gewicht.

Pharm. Hass. vergl. unten die Duflos'sche Vorschrift. Spec. Gewicht = 0,8457.

Pharm. boruss. 6 Th. rohe Salpetersäure und 24 Th. höchstrectificirter Weingeist; 20 Th. Destillat und 0,84 bis 0,85 spec. Gewicht.

Pharm. slesv. hols. vergleiche die Duflos'sche Vorschrift; spec. Gewicht 0,84 bis 0,85.

Pharm. hannov. wie die preussische Pharmacopöe, aber reine Salpetersäure zu verwenden.

Pharm. austriac. vergleiche die Duflos'sche Vorschrift; spec. Gewicht = 0,85.

Pharm. saxon. wie die hannöversche Pharmacopöe.

Pharm. badens. wie die hannöversche Pharmacopöe, aber das Destillat nur mit kohlensaurer Kalklösung zu neutralisiren und die abgewonnene geistige Flüssigkeit von 0,84 bis 0,85 spec. Gewicht aufzubewahren.

Codex medicament. hamburg. wie die hannöversche Pharmacopöe; spec. Gewicht = 0,84 bis 0,85.

In diesen Gemischen ist die Salpetersäure so verdünnt, daß sie nicht mehr energisch auf den Weingeist einwirkt und derjenige Theil desselben, welcher sich in salpetrigsauren Aethyloryd verwandelt, von dem unzersehten Theil des Weingeistes aufgelöst wird. Die Destillation wird in einer Retorte mit geräumiger, gut abgekühlter und dicht ansetzender Vorlage bei gelindem Feuer, am besten im Wasserbad, vorgenommen und die vorgeschriebene Menge abdestillirt. Das Destillat wird über  $\frac{1}{40}$  Kalkhydrat (Pharm. bavar.) oder gebrannte Magnesia (Pharm. boruss., hannov., saxon. und hamburg.) rectificirt und in kleinen, etwa zwei Unzen fassenden, gut verschlossenen Gläsern mit etwas gebrannter Magnesia aufbewahrt. Nach Gehlen's Vorschlag eignet sich zur Rectification und Entsäuerung am besten das neutrale weinsteinsäure Kali, indem die im Destillat enthaltene Säure, durch das Bestreben der Weinsteinsäure, mit Kali ein saures Salz zu bilden, sich mit einem Theil Kali verbindet, während bei der Rectification über Alkalien, alkalische Erden und Magnesia, wenn diese im Ueberschuß sind, ein Theil des salpetrigsauren Aethylorydes zerseht wird. Mohr wendet zur Entsäuerung das doppelt kohlensaure Natron an.

Duflos befolgte bei der Darstellung des Salpeterätherweingeistes ein anderes Verfahren: man soll nämlich 2 Th. gereinigten zerriebenen Salpeter mit 2 Theilen Schwefelsäure, welche mit Wasser bis zu einem spec. Gewicht von 1,63 verdünnt worden ist, und 10 Th. 95procentigem Weingeist aus einer Retorte in eine stark abgekühlte, tubulirte Vorlage abdestilliren, welche mit einem Gasleitungsrohr versehen ist, durch welches die auftretenden Gase in Wasser geleitet werden. Nach der Abdestillation bis fast zur Trodne des Retorteninhaltes wird das Destillat durch wenig Kalkhydrat von freier Säure und durch Rectification über 2 bis 3 Theile gut getrocknetem salpetersaurem Kalk vom Wasser befreit, wobei das zuerst Uebergehende,

ohngefähr  $\frac{1}{20}$  vom Volumen des angewandten Weingeistes, wegen freier Säure besonders aufgesammelt, das Uebrige aber, in einer gut verschlossenen Flasche gegen Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt wird. — Dieses Verfahren ist im Wesentlichen von der Pharm. Hass., slesv. hols. und austriac. aufgenommen worden; man soll nämlich nach der:

Pharm. Hass. 1 Th. gereinigten Salpeter,  $\frac{2}{3}$  Th. Nordhäuser Vitriolöl und 3 Th. höchstrectificirten Weingeist bis beinahe zur Trockne abdestilliren, das Destillat eine Woche hindurch stehen lassen, dann durch eine gehörige Menge gebrannte Magnesia entsäuern und bis zur Trockne rectificiren;

Pharm. slesv. hols. 1 Theil gereinigten Salpeter, 1 Th. englische Schwefelsäure und 3 Th. höchstrectificirten Weingeist bis beinahe zur Trockne abdestilliren und das Destillat über  $\frac{1}{2}$  Th. gebrannte Magnesia rectificiren;

Pharm. austriac. 1 Theil gereinigten Salpeter,  $\frac{1}{2}$  Th. englische Schwefelsäure und 3 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht destilliren, und das Destillat mit der gehörigen Menge gebrannter Magnesia neutralisirt rectificiren.

Zur vollkommenen Entwässerung des Salpeterätherweingeistes, wo dann dieser nicht mehr sauer wird, hat auch Duflos noch die Rectification über Chlorcalcium oder, noch besser, über trocknen weißen Bolus vorgeschlagen.

Der bei der Destillation eines Gemisches von Salpetersäure und Weingeist bleibende saure Rückstand enthält Dralsäure, die durch Sättigung mit kohlensaurem Kali, Fällung des in der Lösung bleibenden neutralen oralsäuren Kalis mit salpetersaurem Bleioryd und Zerlegung des oralsäuren Bleiorydes mit Schwefelsäure gewonnen werden kann.

Eigenschaften. Der Salpeterätherweingeist bildet eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, hat den eigenthümlichen durchdringenden Geruch und süßlich gewürzhaften Geschmack des Salpeteräthers, säuert sich nur langsam und, wenn er vollkommen wasserfrei ist, gar nicht an trockner Luft und läßt sich mit Wasser in allen Verhältnissen vermischen. Er hat im schwach sauren Zustand die eigenthümliche Eigenschaft, die Farbe mancher organischen Stoffe zu verändern; so wird Guajak blau und die Abkochung von Nelkenwurzel und China schmutzig grün gefärbt, es ist jedoch noch nicht untersucht, worauf diese bald früher bald später eintretende Erscheinung beruht.

Prüfung. Der Salpeterätherweingeist muß die angeführte Eigenschaft und das vorgeschriebene spec. Gewicht besitzen und sich beim gelinden Erwärmen vollständig verflüchtigen. Eine schwach saure Reaction, die oft aber auch nur an der Luft auf dem Lackmuspapier hervortritt, schadet zwar seiner Anwendung nicht, doch muß sie möglichst vermieden werden, was gewöhnlich durch Aufbewahren über gebrannter Magnesia bezweckt werden soll, das neutrale weinsteinsaure Kali oder doppelt kohlensaure Natron aber besser hierzu geeignet ist. Da er neben Salpeteräther auch Aldehyd enthält, dessen Menge je nach den Gewichtsverhältnissen zwischen Salpetersäure und Weingeist und nach dem bei der Destillation in Anwendung kommenden Wärmegrad verschieden ausfällt, dieser Stoff aber gewiß nicht ohne Einfluß auf die medicinischen Wirkungen des Präparates ist, so ist es unbedingt nothwendig, daß die geschnäuzte Vorschrift genau befolgt und die Destillation immer bei einer bestimmten Temperatur unternommen wird.

Anwendung. Der reine Salpeteräther wird wegen seiner ungemeinen Flüchtigkeit gar nicht oder nur selten medicinisch benutzt; der Salpeteräther-

weingeist wird als ein harn- und schweißtreibendes Mittel, welches von den Digestionsorganen noch besser als der Essigäther vertragen wird, in Tropfen und Mituren bei Katarrhal- und rheumatischen Fiebern und in hydropischen Nebeln angewendet; äußerlich soll er sich auch gegen den Lippenkrebs bewährt haben.

*Aether carbonicus*, kohlen-saures Aethyloryd, Kohlen-säureäther.

Diese Aetherart ist von Ettling entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß man in erwärmten reinen Drallsäureäther Kalium oder Natrium in Stücken so lange bringt, als noch Gasentwicklung stattfindet, dann so gut als möglich die freien Metallstücke entfernt, den gebildeten braunen Brei mit Wasser verdünnt und destillirt, wo sich der Kohlen-säureäther auf der Oberfläche des Destillates abscheidet; er wird abgenommen, eine Zeitlang mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und dann so oft über frisches Alkalimetall rectificirt, bis eine Probe, mit Kalihydrat zerlegt, an dieses keine Drallsäure mehr abgibt. Die Bildung des Kohlen-säureäthers ist noch unerklärt; er stellt eine farblose, leicht bewegliche, ätherartige Flüssigkeit dar, ist bei  $+ 19^{\circ}$  von 0,975, in Dampfform nach Cahours von 4,09 spec. Gewicht, nach Cahours bei  $125^{\circ}$  flüchtig, hat einen aromatischen, dem Draläther etwas ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack, ist schwer entzündlich, brennt mit blauer Flamme, löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser, wird durch eine weingeistige Lösung von Kali- oder Natronhydrat nach wenigen Augenblicken in Weingeist und kohlen-saures Alkali zerlegt und ist nach der Formel  $C_4 H_3 O + CO_2$  zusammengesetzt. — Nach Cahours wird dieser Aether durch Chlor so zerlegt, daß 2 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten werden. Die gebildete Verbindung ist schwerer als Wasser, nicht in diesem, wohl aber in Weingeist löslich, ohne Zersetzung nicht flüchtig und geht bei der Einwirkung von Chlorgas im unmittelbaren Sonnenlicht in eine krystallinische Substanz über, welche nicht flüchtig und in der aller Wasserstoff des Kohlen-säureäthers durch Chlor vertreten ist.

*Aether boracicus*, borsäures Aethyloryd, Borsäureäther.

Dieses ganz neuerdings von Gbelmen entdeckte Aethylorydsalz bildet sich bei der Einwirkung von Borsäure auf Weingeist, stellt eine glasartige, aber weiche Masse dar, wird bei  $40^{\circ}$  sadenziehend, riecht schwach ätherartig, schmeckt brennend, wird bei  $300^{\circ}$  unter Entwicklung von ölbildendem Gas zerlegt, löst sich leicht in Weingeist und Aether, wird von Wasser zerlegt und selbst in der geistigen oder ätherischen Lösung dadurch krystallinische Borsäure abgeschieden, ist mit Weingeist flüchtig und nach der Formel  $C_4 H_3 O + BO_6$  zusammengesetzt.

*Aether silicicus*, kiesel-saures Aethyloryd, Kiesel-säureäther.

Ist ebenfalls von Gbelmen entdeckt und durch Einwirkung von Chlorsilicium auf wasserfreien Weingeist dargestellt worden; er bildet eine farblose Flüssigkeit von 0,932 spec. Gewicht, siedet bei  $162^{\circ}$ , ist dabei flüchtig, hat einen ätherartigen Geruch und brennenden Geschmack, löst sich in Weingeist und Aether, wird durch Wasser, Alkalien und Säuren zerlegt und ist nach der Formel  $C_4 H_3 O + SiO_2$  zusammengesetzt. — Ein saures kiesel-saures Aethyloryd  $= C_4 H_3 O + 2 SiO_2$  bildet sich neben vorigem und geht erst bei  $300^{\circ}$  über; es ist farblos, von 1,035 spec. Gewicht, von schwachem Geruch und abweichendem Geschmack.

## Aether aceticus.

Naphtha Aceti; essigsaures Aethyloryd, Essigsäureäther, Essigäther, Essignaphtha. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex medicam. hamburg.

Geschichte. Im Jahr 1759 machte der Graf Lauragais die Entdeckung, daß bei der Destillation gleicher Theile Weingeist und concentrirter Essigsäure, wie er sie durch die trockne Erhitzung des neutralen essigsauren Kupferoxydes gewonnen hatte, eine ätherähnliche Flüssigkeit erhalten werde, die er Essigäther benannte. Dieses Verfahren wurde von mehreren Chemikern, aber nicht immer mit glücklichem Erfolg, wiederholt, und Scheele erhielt nur dann aus obiger Mischung Essigäther, wenn er vor der Destillation etwas Schwefelsäure zusetzte, eine Erfahrung, die später von Bucholz, Schulze und Lichtenberg bestätigt wurde, während Hermbstädt und Ramler bei der Destillation von Essigsäure und Weingeist Essigäther erhalten haben wollten; Sehlen und Rose zeigten, daß sich der Essigäther auch bilde, wenn das Gemische nur eine geringe Spur von schwefeliger Säure enthalte, und J. W. Döbereiner beobachtete, daß die Bildung auch ohne Gegenwart irgend einer andern Säure stattfinde, wenn das Gemische in einem verschlossenen Gefäße unter einem Druck von 2 Atmosphären einige Stunden lang so im Sieden erhalten werde, daß der sich verflüchtigende Theil immer wieder zurückfließen müsse. Schon im Jahr 1781 gab aber Voigt ein vortheilhaftes Verfahren zur Essigätherbereitung an, nach welchem 8 Th. trocknes essigsaures Kali mit einem Gemische von 3 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist in einer Retorte übergossen und der Destillation unterworfen werden, und Fiedler wandte im Jahr 1784 zuerst das essigsaure Bleioryd, worauf schon Scheele hingedeutet hatte, an. Später wurden auch andere essigsaure Salze zur Bereitung des Essigäthers angewandt, von dem Dumas und Boullay im Jahr 1827 in ihrer Untersuchung über die Aetherarten nachwiesen, daß er aus gleichen Aequivalenten Aether und wasserfreier Essigsäure bestehe. Fertig gebildet findet sich der Essigäther in vielen französischen Weinen, in dem aus diesen gezogenen Cognac und fast in jedem gelagerten Essig; er entsteht immer, wenn Aethyloryd und Essigsäure, besonders aber im Momente des Freiwerdens, auf einander wirken.

Darstellung. Der Essigäther wird jetzt nur durch Destillation essigsaurer Salze mit einem Gemische von Schwefelsäure und Weingeist dargestellt, wozu von den Pharmacopöen folgende Vorschriften gegeben worden sind.

Pharm. wirt., 4 Th. vollkommen trocknes essigsaures Kali, 2 Th. concentrirte Schwefelsäure und 4 Th. höchstrectificirter Weingeist; 4 Th. Destillat; auf den Rückstand noch 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 2 Th. Weingeist gegossen und 2 bis 3 Th. abdestillirt. Das ganze Destillat mit  $\frac{3}{4}$  bis 1 Th. kohlensaurer Kalilösung (Ol. Tartari per deliquium) geschüttelt und den Aether abgenommen.

Pharm. bavar., 2 Theile Bleizucker, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 1 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gew., nach 24stündiger Digestion 1 Th. abdestillirt, das Destillat mit  $\frac{1}{6}$  Kalkmilch geschüttelt und den abgeschiedenen Aether bei  $+60^{\circ}$  rectificirt; spec. Gewicht = 0,85.

Pharm. Hass., 1 Th. essigsaures Kali,  $\frac{1}{2}$  Th. Nordhäuser Vitriolöl; 1 Th. höchstrectificirter Weingeist;  $\frac{5}{6}$  Th. Destillat mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali geschüttelt, den abgeschiedenen Aether mit der hinreichenden Menge salzsaurem Kalk unter Umschütteln mehrere Tage lang stehen lassen und dann abgenommen und rectificirt; spec. Gewicht = 0,88.

- Pharm. boruss., 6 Th. getrocknetes essigsaures Natron, 3 (besser  $4\frac{1}{2}$ ) Th. rohe Schwefelsäure und 5 Th. alkoholisirter Weingeist abdestillirt, die übergegangene Flüssigkeit nochmals auf den Rückstand zurückgegossen und destillirt, so lange Aether übergeht, das Destillat mit einer zur Abscheidung des Aethers hinreichenden Menge kohlenaurer Kalklösung, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser vermischt worden ist, geschüttelt und den abgeschiedenen Aether über gebrannte Magnesia und Kohlenpulver rectificirt; spec. Gewicht = 0,885 bis 0,895.
- Pharm. slesv.-hols., 16 Th. Bleizucker, 8 Th. rohe Schwefelsäure und 8 Th. alkoholisirter Weingeist; 8 Theile abdestillirt, mit  $1\frac{1}{3}$  Th. Kalkwasser geschüttelt und den abgeschiedenen Aether rectificirt; spec. Gewicht = 0,88 bis 0,89.
- Pharm. hannov., 12 Th. getrocknetes essigsaures Natron, 10 Th. rohe Schwefelsäure und 10 Th. höchstrectificirter Weingeist destillirt; Destillat = 12 bis 13 Th. mit der zur Abscheidung des Aethers erforderlichen Menge kohlenaurer Kalklösung, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, geschüttelt und den abgeschiedenen Aether über gebrannte Magnesia rectificirt; spec. Gewicht = 0,885.
- Pharm. austriac., 12 Th. getrocknetes essigsaures Natron,  $4\frac{1}{2}$  Th. concentrirte Schwefelsäure und 9 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht fast bis zur Trockne abdestillirt, das erhaltene Destillat mit  $\frac{1}{4}$  Kalkwasser geschüttelt und den abgeschiedenen Aether rectificirt; spec. Gewicht = 0,905.
- Pharm. saxon., nach Vorschrift der Pharm. boruss. zu bereiten; spec. Gewicht = 0,885—0,895.
- Pharm. badens., 48 Th. essigsaures Bleioryd werden bei gelinder Erhigung von allem Wasser befreit und mit 18 Th. concentrirter Schwefelsäure und  $13\frac{1}{2}$  80 bis 85procentigem Weingeist erhigt, so lange noch Aether überdestillirt, welcher mit Kalkhydrat neutralisirt, durch Chlorealcium entwässert und im Wasserbad rectificirt wird; spec. Gewicht = 0,89 bei  $+ 18^{\circ}$  C.
- Codex medicam. hamb., 40 Th. Bleizucker werden entwässert und gepulvert mit 2 Th. gut ausgetrocknetem schwefelsaurem Natron vermischt und mit 20 Th. englischer Schwefelsäure und 15 Th. höchstrectificirtem Weingeist bis zur Trockne abdestillirt, das Destillat mit der zur Sättigung der Säure erforderlichen Menge kohlenaurer Kalklösung geschüttelt und das Ganze rectificirt und das Destillat so lange gesammelt, als es hinreichend rein ist; spec. Gewicht = 0,88 bis 0,89.
- Die Bereitung des Essigäthers nach den angegebenen Vorschriften ist leicht und gefahrlos; das essigsaure Salz muß gehörig trocken und fein zerrieben und die Mischung der Schwefelsäure und des Weingeistes erkaltet sein, ehe sie auf das in einer Retorte oder einem Kolben mit Helm befindliche Salz gegossen wird. Das Destillirgefäß muß gehörig geräumig sein und darf von der ganzen festen und flüssigen Masse nicht über  $\frac{1}{5}$  angefüllt werden. Die Erhigung geschieht in einem Sandbad und der sich entwickelnde Essigätherdampf wird entweder erst durch einen Kühlapparat geleitet oder in der an den Hals der Retorte oder den Schnabel des Helms angefügten Vorlage durch aufgegossenes kaltes Wasser oder Eis, Schnee verdichtet. Der ganze Destillirapparat wird luftdicht zusammengefügt und nur durch eine enge Glasröhre oder Federspule, welche in der Tubulatur der Vorlage oder in den Kitt zwischen Vorlage und Destillirgefäß eingesetzt ist, der Austritt der eingeschlossenen Luft gestattet. Das erhaltene Destillat wird dann durch

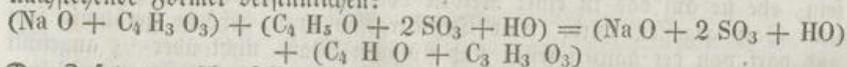
Kalkmilch oder kohlenfaure Kalklösung entsäuert und vom Weingeist befreit und ein etwaiger Geruch durch die Rectification über Kohlenpulver beseitigt. Ist der Essigäther sehr weingeisthaltig, so löst er sich beim Schütteln mit Wasser ganz darin auf und man muß dann seine Scheidung durch trocknes Kalihydrat oder geschmolzenen salzsauren Kalk bewerkstelligen; beide lösen sich im Weingeist zu einer Flüssigkeit auf, die sich von dem Aether trennt, so daß letzterer vollkommen sich abscheidet und oben aufschwimmt, wo er dann abgenommen und rectificirt wird.

Liebig giebt zur Darstellung des Essigäthers folgende Verhältnisse an: auf 16 Gewichtstheile wasserfreies essigsaures Bleioryd 5 Th. Schwefelsäurehydrat und  $4\frac{1}{2}$  Th. wasserfreien Weingeist oder auf 10 Th. krystallisirtes essigsaures Natron 15 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. 80 procentigen Weingeist zu nehmen; das Destillat wird mit Kalkhydrat neutralisirt und mit einem gleichen Volumen Chlorcalcium, nachdem es damit einige Stunden gestanden hat, rectificirt, wobei man ein dem Weingeist gleiches Gewicht Essigäther erhält.

Die früher gebräuchliche Bereitungsmethode, nämlich Essigsäure, Weingeist und Schwefelsäure mit einander zu destilliren, wird auf die Weise ausgeführt, daß man 6 Th. concentrirten Essig mit 3 Th. 65 bis 70 procentigem Weingeist und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt, das Gemische aus einer Retorte bis beinahe zur Hälfte in eine gut abgekühlte Vorlage destillirt und das Uebergegangene noch einmal über den Rückstand in der Retorte abzieht, worauf man das Destillat mit einer verdünnten Auflösung von kohlenfaurem Kali schüttelt, wodurch sich  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Th. Aether abscheiden. — Nach Lhenard soll man 100 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht, 63 Th. concentrirte Essigsäure und 17 Th. concentrirte Schwefelsäure mit einander vermischen, von dem Gemische 125 Th. abdestilliren und das Destillat ohngefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 10 bis 12 Th. Kalihydrat in Berührung setzen, wodurch sich zwei Schichten bilden, von denen die obere der Essigäther, die untere eine Lösung von reinem und essigsaurem Kali in wässrigem Weingeist ist.

Der Essigäther kann auch auf die Weise dargestellt werden, daß man trocknes schwefelsaures Aethyloryd-Kali oder ein anderes dieser Doppelsalze mit starker Essigsäure im Wasserbad der Destillation unterwirft und das Destillat nach dem beschriebenen Verfahren reinigt.

Erklärung. Bei der Vermischung und Erhitzung von Weingeist und Schwefelsäure bildet sich (s. unter Aether) saures schwefelsaures Aethyloryd, welches sich mit dem gegenwärtigen essigsauren Kali, Natron oder Bleioryd in saures schwefelsaures Kali oder Natron oder in schwefelsaures Bleioryd und in essigsaures Aethyloryd zerlegt; z. B. essigsaures Natron und saures schwefelsaures Aethyloryd auf einander wirkend, lassen den Proceß durch nachstehende Formel versinnlichen:



Der Zusatz von schwefelsaurem Natron, wie ihn der Codex medicam. hamb. vorschreibt, scheint deshalb verordnet zu sein, damit etwa überschüssige Schwefelsäure von diesem zu einem sauren Salz gebunden wird und nicht mehr so energigisch auf die übrigen Theile einwirken kann, verhindert aber auch das zu starke Zusammenwirken des schwefelsauren Bleioryses und erleichtert die Reinigung der Retorte beim Einweichen ihres Inhaltes mit Wasser.

Eigenschaften. Der Essigäther stellt eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit dar, ist nach Gehlen bei  $+ 18^\circ$  von 0,882, nach Lhenard

bei  $+ 7^{\circ}$  von 0,866 spec. Gewicht, siedet nach Dumas bei  $+ 74^{\circ}$ , ist unverändert flüchtig, hat einen angenehmen, ätherisch-säuerlichen Geruch und einen angenehmen, kühlend gewürzhaften Geschmack, reagirt weder sauer noch basisch und verändert sich nicht, wenn er mit Wasser in Berührung steht; er läßt sich leicht entzünden und verbrennt flammend mit saurem Geruch und mit Hinterlassung eines essigsäurehaltigen Wassers. Der Essigäther löst sich bei  $+ 17^{\circ}$  in  $7\frac{1}{2}$  Theilen Wasser, viel leichter in wässrigem Weingeist und läßt sich mit stärkerem Weingeist und Aether in allen Verhältnissen vermischen. Eine Mischung aus Weingeist und Essigäther ist officinell (s. unten). Zu Schwefel, Phosphor, Säuren, verschiedenen Salzen, Oelen und Harzen verhält sich der Essigäther wie der gewöhnliche Aether; beim anhaltenden Schütteln mit Chlorcalcium wird eine gewisse Quantität davon aufgelöst und erstarrt damit zu einem weißen krystallinischen Brei, aus welchem durch Zusatz von Wasser der Aether wieder abgeschieden wird. Der Essigäther ist nach Dumas und Boullay der Formel  $C_4 H_5 O + C_4 H_3 O_3$  entsprechend zusammengesetzt; seine wässrige oder geistige Lösung zerfällt bei der Erhitzung mit den ätzenden Alkalien in Weingeist und essigsaures Alkali; mit Schwefelsäure erhitzt zerfällt er in Essigsäure und Aether, mit Salzsäure bildet er leichten Salzäther und mit Salpetersäure Salpeteräther, unter Freiwerden von Essigsäure. Malaguti wies zuerst nach, daß ein Theil des Wasserstoffes in Essigäther durch Chlor vertreten werden könne; die neue Verbindung, gechlorter Essigäther benannt, ist nach der Formel  $C_8 H_6 Cl_2 O_4$  zusammengesetzt; Leblanc wies später nach, daß der Wasserstoff noch weiter stufenweise durch das Chlor ersetzt werden könne und ölige Flüssigkeiten erhalten werden, die nach den Formeln  $C_8 H_5 Cl_3 O_4$ ,  $C_8 H_4 Cl_4 O_4$ ,  $C_8 H_3 Cl_5 O_4$ ,  $C_8 H_2 Cl_6 O_4$  und  $C_8 H Cl_7 O_4$  zusammengesetzt seien und daß endlich bei sehr langer Einwirkung von Chlor aller Wasserstoff verdrängt und eine Verbindung von  $C_8 Cl_8 O_4$  erhalten werde, die in der Einwirkung von concentrirter Kalilauge augenblicklich in Chlorcalcium und chloressigsaures Kali verwandelt wird und bei der Erwärmung auf  $120^{\circ}$  durch einströmendes Chlorgas im direkten Sonnenlicht in eine weiße, flüssige, krystallinische, nach der Formel  $C_2 Cl_3$  zusammengesetzte Substanz verwandelt wird.

**Prüfung.** Der Essigäther muß die angeführten Eigenschaften und das spec. Gewicht besitzen, darf nicht sauer reagiren, sich nicht leichter als in 7 Theilen Wasser lösen und nicht durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden und muß sich vollständig verflüchtigen lassen.

**Anwendung.** Der Essigäther ist ein vorzügliches analeptisches Mittel, wirkt erquickend, belebend und flüchtig erregend, jedoch weniger durchdringend als der gewöhnliche Aether, und verursacht erst bei lange fortgesetztem Gebrauch auf die Digestionsorgane Nachtheile; man giebt ihn in Tropfen und Mixturen in typhösen, gastrisch-nervösen, fauligen Fiebern, bei sehr gereiztem Zustand der Verdauungsorgane, hysterischen Krämpfen, hysterischen Kopf- und Zahnschmerzen, Kardialgien, nervösen Ohnmachten und als Palliativmittel gegen Nervenzufälle der Schwangeren. Sonst wird er zur Bereitung einiger pharmaceutischer Präparate und künstlicher spirituöser Getränke, wie Coignac, Arak u. s. w. benützt.

#### Aether aceticus spirituosus.

Aether aceticus alcoholisatus, Spiritus acetico-aethereus, Spiritus Aceti dulcis, Acetum dulcificatum, Liqueur anodynus vegetabilis; Essigäther-

Weingeist; schmerzstillender, vegetabilischer Liquor. Pharm. boruss., hannov., saxon. et badens.

Allgemeines. Dieses Präparat wird nach den angegebenen Pharmacopöen durch Vermischung 3 Th. Essigäther und 12 Th. höchstrectificirtem Weingeist (nach der Pharm. boruss. eigentlich farblosem Spirit) dargestellt werden; nur die Pharm. hannov. verordnet, von dem Gemische nach Stägigem Stehen 15 Theile abzudestilliren. Nach van Mons soll man 8 Th. essigsaures Kali mit 18 Th. höchstrectificirtem Weingeist und  $7\frac{1}{2}$  Th. concentrirter Schwefelsäure so weit destilliren, als noch spirituöse Theile auftreten. Eine durchsichtige, farblose, wie Essigäther riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche nach der Pharm. boruss. und badens. von 0,885—0,895, nach der Pharm. saxon. von 0,851 bis 0,861 und nach der Pharm. hannov. von 0,846 spec. Gewicht sein soll. Die Prüfung ist wie die des Essigäthers, nur daß sich der Essigätherweingeist mit Wasser vermischen läßt. Seine Wirkungsweise verhält sich dem Essigäther analog, etwa wie der Aetherweingeist zum reinen Aether.

Aether sub-aceticus, basisches essigsaures Aethyloryd  $= 3 C_4 H_5 O + C_4 H_3 O_3$ ; als eine solche Verbindung betrachtet Berzelius den oben beschriebenen Acetal.

Aether benzoicus, Naphtha benzoica; benzoylsaures Aethyloryd, Benzoesäureäther.

Dieser von Scheele entdeckte Aether wird erhalten, wenn man ein Gemenge von 4 Theilen Weingeist von 0,83 spec. Gewicht, 2 Th. krystallisirter Benzoesäure und 1 Th. concentrirter Salzsäure der Destillation unterwirft, die Vorlage wechselt, sobald sich das Destillat mit Wasser trübt, das nun Uebergehende besonders aufammelt und durch Kochen mit Bleioryd und Wasser von übergegangener Benzoesäure und durch Stehenlassen über Chlorcalcium von Wasser befreit. Oder man vermischt gleiche Volumentheile Benzoylchlorid und wasserfreien Weingeist, und erhitzt das Gemische gelinde, wobei sich Salzsäure entwickelt und Benzoesäure bildet, der sich nachher bei Zusatz von Wasser abscheidet. Letzterer Prozeß wird verstanden durch die Formel  $C_{14} H_5 Cl O_2 + (C_4 H_5 O + HO) = (C_4 H_5 O + C_{14} H_5 O_3) + HCl$ . Der Benzoesäureäther stellt eine farblose, wenig bewegliche, öartige Flüssigkeit dar, ist bei  $10^\circ$  von 1,0539 spec. Gewicht, siedet nach Dumas und Boullay bei  $2090^\circ$ , ist unverändert flüchtig, hat einen schwachen, aromatisch-obstartigen Geruch und einen scharfen, stechend aromatischen Geschmack, löst sich nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Weingeist und Aether, nimmt Benzoesäure auf und geseht dann unter  $+ 21^\circ$ , wird durch längere Berührung mit Kalilauge zerseht und bildet nach Malaguti mit Chlor unter anderen Zersehungspodukten auch Benzoylchlorid. Seine Zusammensetzung  $= C_4 H_5 O + C_{14} H_5 O_3$  ist durch die gleichstimmenden Analysen von Dumas und Boullay, Wöhler und Liebig festgestellt worden.

Aether chinicus; chinasaures Aethyloryd, Chinasaureäther, ist von Henry und Plisson dargestellt worden; man weiß nur so viel, daß es von fester Beschaffenheit ist.

Aether citricus, Naphtha citrica, citronensaures Aethyloryd, Citronensäureäther.

Dieser Aether wurde von Thenard entdeckt und ist später von Malaguti genauer untersucht worden. Nach letzterem wird er auf die Weise dargestellt, daß man ein Gemische von 90 Th. krystallisirter Citronensäure, 110 Th. Weingeist von 0,814 spec. Gewicht und 50 Th. Schwefelsäurehydrat in einer Retorte mit Vorlage so weit erhitzt, bis gewöhnlicher Aether übergeht,

worauf man die Erhitzung unterbricht und den Rückstand in der Retorte mit Wasser vermischt, wodurch sich der Citronensäureäther als eine öartige Flüssigkeit abscheidet; er wird durch Waschen mit Wasser von freier Säure und durch Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit Blutkohle von färbenden Materien befreit. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung hinterbleibt der reine Aether; er bildet eine schwach gelbliche, öartige Flüssigkeit, ist von 1,142 spec. Gewicht, hat einen schwachen, dem Olivenöl ähnlichen Geruch und unangenehmen bitteren Geschmack, färbt sich bei 270° und kommt bei 283° ins Sieden, wobei ein großer Theil zerfällt wird, neben unzerfetztem Citronensäureäther ein brauner öartiger Körper (Pyrocitronensäure), Weingeist und brennbare Gasarten übergehen und Kohle im Rückstand bleibt. Er löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether; die wässrige Lösung zerfällt allmählig, besonders unter Mitwirkung von Wärme, in Weingeist und Citronensäure; von kalter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird er aufgelöst und durch Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden; beim Erwärmen mit diesen Säuren tritt Zersetzung ein. Alkalisches zerlegen ihn in citronensaure Alkalien und Weingeist; durch Chlor und Brom erleidet er keine merkliche Veränderung und mit Jod scheint er eine chemische Verbindung zu bilden. Malaguti fand ihn nach der Formel  $C_4 H_5 O + C_4 H_2 O_4$ , Dumas aber nach der Formel  $3 C_4 H_5 O + C_{12} H_5 O_{11}$  zusammengesetzt, welche letztere mit der Ansicht über die mehrbasische Natur der Citronensäure übereinstimmt.

Aether pyrocitricus, Brenzcitronensaures Aethyloryd, Brenzcitronensäureäther.

Dieser ist von Malaguti auf die Weise dargestellt worden, daß man 1 Th. Brenzcitronensäure in 4 Th. Weingeist löst, die Lösung im Wasserbad der Siedhize des Weingeistes ansetzt und trocknes salzsaures Gas hindurchleitet; wenn die Hälfte Weingeist überdestillirt ist, wird der Rückstand mit Wasser vermischt und der sich abscheidende Aether mit Wasser gewaschen. Er bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, ist bei 18,5° von 1,04 spec. Gewicht, hat einen aromatischen, dem Kalmus ähnlichen Geruch und einen durchdringend bitteren Geschmack, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündlich, brennt in Dampfform mit weißer Flamme, ist nicht flüchtig, kommt bei + 225° ins Aufwallen und wird unter freiwilliger Erhöhung der Temperatur zerfällt. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, verhält sich gegen Alkalien wie die übrigen zusammengesetzten Aetherarten und wird von concentrirter Schwefelsäure unter Abzug von Kohle zerfällt. Seine Zusammensetzung wird nach Malaguti durch die Formel  $C_4 H_5 O + C_5 H_2 O_3$  ausgedrückt.

Aether malicus, Naphtha malica, äpfelsaures Aethyloryd, Äpfelsäureäther.

Dieser Aether wurde von Thenard entdeckt und wie der Citronensäureäther dargestellt; er bildet eine gelbe öartige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser und in seinen Eigenschaften dem Citronensäureäther gleicht. Wird ein Gemische von saurem äpfelsaurem Ammoniak, Weingeist und Schwefelsäure bis zum Schwarzwerden des Rückstandes destillirt, so erhält man nach einer Angabe in Liebig's organischer Chemie ein höchst angenehm riechendes Destillat, aus welchem durch Wasser fumarisaures Aethyloryd in Gestalt einer ätherartig-öiligen Flüssigkeit abgeschieden wird; man erhält diesen letzteren Aether auch, wenn man eine Auflösung von Äpfelsäure in starkem Weingeist mit Salzsäuregas sättigt und dann bis zur Trockne abdestillirt, wobei zuerst ein salzsäurehaltiger Weingeist und dann eine schwere,

öartige, saure Flüssigkeit übergeht, die bei der Vermischung mit Wasser fumarisches Aethyloryd abscheidet. Dieses erhält man auch nach Hagen durch Sättigen einer weingeistigen Lösung von Fumarsäurehydrat mit Salzsäuregas und Destillation zur Trockne, wobei zuerst Weingeist und Salzsäure, dann der Fumaräther als eine öartige, schwach aromatisch riechende, im Wasser unter sinkende Flüssigkeit übergeht.

Aether oxalicus, Naphtha oxalica, oralsäures oder klee-säures Aethyloryd, Dralsäure-Aether oder Naphtha, Klee-säure-Aether oder Naphtha.

Der Draläther wurde schon von Bergman bei der Destillation von Dralsäure mit Weingeist beobachtet, ist aber eigentlich erst von Thenard entdeckt worden, welcher ihn durch Erhitzung von 15 Th. Dralsäure mit 18 Th. Weingeist und 5 Th. Schwefelsäurehydrat darstellte; sobald etwas Aether übergeht, wird die Erhitzung unterbrochen und der erkaltete Rückstand in der Retorte mit Wasser vermischt und der abgetriebene Draläther erst mit schwacher Kalilauge und dann mit kaltem Wasser gewaschen. Dumas und Boullay, welche die Zusammensetzung des Draläthers erforschten, stellten ihn durch Destillation von 1 Th. saurem oralsäurem Kali (sog. Sauerkleesalz) mit 1 Th. Weingeist und 2 Th. Schwefelsäurehydrat und wiederholte Rectification des Destillates über den Rückstand dar. Bauhof destillirte so oft 8 Theile wasserfreien Weingeist über 1 Theil Dralsäure ab, bis diese nicht mehr krystallisirte, und erhitzte dann die öartige Flüssigkeit weiter, wo Draläther übergeht. Nach Ettling übergießt man 4 Th. saures oder neutrales oralsäures Kali mit einem Gemische von 5 Th. Schwefelsäurehydrat und 4 Th. 90procentigem Weingeist, destillirt bei raschem Feuer, wechselt die Vorlage, sobald das Uebergehende von Wasser getrübt, erhitzt nun weiter ohne Abkühlung der Vorlage, vermischt das Destillat möglichst schnell mit seinem vierfachen Volumen Wasser, schüttelt den sich abscheidenden Aether so oft mit frischem Wasser, bis dieses nicht mehr sauer wird, rectificirt den Aether in einer kleinen, bis zu  $\frac{9}{10}$  davon angefüllt werdenden Retorte, wechselt die Vorlage, sobald das Destillat klar und farblos ist und der Inhalt der Retorte nicht mehr stoßweise, sondern ruhig siedet, und sammelt nun das Uebergehende für sich auf. Es ist reiner Draläther, welcher eine farblose, wasserhelle, öartige Flüssigkeit von 0,093 bei  $+7,5^{\circ}$  darstellt, bei  $184^{\circ}$  siedet, einen eigenthümlichen aromatischen, zugleich knoblauch- und phosphorartigen Geruch besitzt, sich nur wenig in Wasser löst und von diesem, wenn er ganz rein, nur nach längerem Stehen bei einem geringen Säure- oder Weingeistgehalt, so wie auch von Alkalien und alkalischen Erden sehr schnell in Weingeist und Dralsäure zerlegt wird, mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar und nach Dumas und Boullay der Formel  $C_4H_5O + C_2O_3$  entsprechend zusammengesetzt ist. — Wird wässriges Ammoniak mit Draläther vermischt, so bildet sich ein Niederschlag, der zuerst von Bauhof beobachtet, von Liebig aber seiner Natur nach erkannt wurde, nämlich  $Dramid = C_2O_2 + H_2N$ , und Weingeist; wird hingegen wasserfreier, mit trockenem Ammoniakgas gesättigter Weingeist mit Draläther vermischt, so bildet sich neben Dramid eine andere Verbindung, die von Liebig als oralsäures Aethyloryd-Ammoniumoryd minus 2 Aequiv. Wasser betrachtet, von Dumas aber, der sie Dramethan, und von Mitscherlich, der sie Aetheroramid nannte, als eine Verbindung von 1 Aequiv.  $Dramid = C_2O_2 + H_2N$ , 1 Aequiv. Aether  $= C_4H_5O$  und 1 Aequiv. Dralsäure  $= C_2O_3$  erkannt und von Berzelius deshalb oralsäures Aethyloryd-Dramid benannt wurde. Dieses bildet farblose, fettglänzende, durchsichtige Blättchen oder Prismen,

schmilzt nahe bei  $100^{\circ}$ , destillirt bei  $220^{\circ}$  unverändert in strahligen Blättern über, ist neutral, leicht löslich in Wasser und Weingeist und ist in der wässerigen Lösung ohne Wirkung auf Kalk- und Bleisalze; die wässerige Lösung zerfällt beim Sieben in Weingeist und saures oxalsaures Ammoniak; durch wässeriges Ammoniak wird es schnell in Oxamid und Weingeist verwandelt.

*Aether succinicus, Naphtha succinica; bernsteinsaures Aethyloryd, Bernstein säureäther.*

Der Bernsteinäther ist von Felix d'Arcet entdeckt worden; er wird erhalten, wenn man 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Weingeist und 5 Th. concentrirte Salzsäure destillirt und das Destillat mehrere Male über den Rückstand abzieht, bis zuletzt in der Retorte eine öartige, stark braun gefärbte Flüssigkeit bleibt, die nun mit Bleioryd versetzt weiter abdestillirt wird. Oder man löst Bernsteinsäurehydrat in Weingeist und sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoffgas, wo sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und bei Zusatz von Wasser der Aether abscheidet, der auch mit Wasser gewaschen, durch Kochen mit Bleioryd und Wasser von Bernsteinsäure befreit und durch Stehenlassen über Chlorcalcium entwässert wird. Er bildet eine öartige, aber bewegliche, farblose Flüssigkeit, ist von 0,36 spec. Gewicht, siedet bei  $+ 214^{\circ}$ , hat einen schwach aromatischen Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack, wird wie die übrigen Aetherarten durch die Alkalien, aber auch auf eine eigenthümliche Weise von Chlor und von Ammoniak zersetzt und ist nach der Formel  $C_4H_5O_4 + C_2H_2O_2$  zusammengesetzt. — Nach Malaguti wird durch Chlor 1 Aequiv. Wasserstoff verdrängt und ein der Formel  $C_8H_6ClO_4$  entsprechendes zusammengesetztes Körper gebildet, welcher nach Cahours durch weitere Einwirkung von Chlor am Sonnenlicht in eine krystallinische nach der Formel  $C_{16}HCl_3O_8$  zusammengesetzte Substanz verwandelt wird. — Die durch Einwirkung von Ammoniak entstehende Substanz, Succinamid benannt, ist von Fehling untersucht worden; es ist krystallisirbar, leicht in heißem, wenig in kaltem, gar nicht in Weingeist und Aether löslich, schmilzt bei rascher Erwärmung auf  $360^{\circ}$  und ist nach der Formel  $C_8H_8N_2O_4$  zusammengesetzt.

*Aether tartaricus, Naphtha tartarica; weinsteinsaures Aethyloryd, Weinsäureäther.*

Thénard wollte diesen Aether dargestellt haben; aber spätere Versuche haben dargethan, daß dieser Aether ein Gemische von schwefelsaurem und weinsteinsaurem Aethyloryd-Kali war; die neutrale Verbindung zwischen Aethyloryd und Weinsäure ist bis jetzt noch nicht ohne Vereinigung mit Weinsäure oder irgend einem weinsteinsäuren Salz dargestellt worden.

*Aether pyrotartaricus; brenzweinsteinsaures Aethyloryd, Brenzweinsäureäther.*

Dieser Aether ist von Bruner entdeckt und von Malaguti genauer untersucht worden; man erhält ihn dadurch, daß man in eine Auflösung von 1 Th. Pyroweinsäure in 2 Th. Weingeist getrocknetes salzsaures Gas so lange einleitet, bis die Flüssigkeit beim Vermischen mit Wasser eine reichliche Menge des gebildeten Aethers fallen läßt, der durch Waschen mit Wasser und Digestion von Bleioryd von der Säure befreit wird. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,016 spec. Gewicht bei  $+ 15^{\circ}$ , hat einen Kalms-ähnlichen Geruch und einen scharf bitteren Geschmack, löst sich nur wenig in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether, siedet bei  $+ 218^{\circ}$  und wird dabei unter freiwilliger Temperaturerhöhung zerlegt, läßt sich nicht entzünden, wird durch gasförmiges Chlor oder Ammoniak nicht zerlegt, löst sich in

falter Schwefelsäure und Salzsäure ohne Zersetzung, verwandelt sich bei Berührung mit Alkalien oder bei lang andauernder Einwirkung von Wasser in Weingeist und Pyroweinsteinssäure und ist nach Malaguti der Formel  $C_4H_5O + C_3H_3O_3$  entsprechend zusammengesetzt.

Aether stearicus, stearinsaures oder talgsaures Aethyloryd, Stearinsäure- oder Talgsäureäther.

Dieser von Lassaigue entdeckte Aether wird leicht auf die Weise erhalten, daß man 10 Th. Stearinsäure mit 4 Th. 90procentigem Weingeist und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure 20 bis 25 Minuten lang kocht, wobei er sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet und durch Waschen mit warmem Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, gereinigt wird. Er bildet eine weiße, feste, dem gebleichten Wachs ähnliche Masse oder, aus Weingeist krystallisirt, feine seidenglänzende Nadeln, hat einen schwachen ätherartigen Geruch und ist geschmacklos, schmilzt bei  $+ 27^\circ$  und kocht bei  $+ 165^\circ$ , wobei er nur mit Rücklassung von etwas Kohle unverändert überdestillirt, löst sich nicht im Wasser und wird selbst beim Kochen damit nicht verändert; von heißem Weingeist wird er in größerer Menge als von kaltem und von Aether sehr leicht gelöst. Er wird beim Kochen mit wässerigen Alkalien zersetzt und ist nach Lassaigue der Formel  $2C_2H_5O + C_{70}H_{67}O_5$ , nach Redtenbacher aber, und mit der neuerdings gefundenen Zusammensetzung der Stearinsäure übereinstimmend, der Formel  $C_4H_5O + C_{68}H_{66}O_5 + HO$  entsprechend zusammengesetzt.

Ein saures stearinsaures oder talgsaures Aethyloryd, Aethertalgsäure oder Weintalgsäure, Acidum aethero-stearicum s. vino-stearicum, bildet sich nach Redtenbacher, wenn eine Auflösung des Talgsäureäthers in Weingeist mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, wobei sich die saure Verbindung abscheidet.

Aether margaricus, margarinsaures Aethyloryd, Margarinsäureäther.

Dieser von Laurent entdeckte Aether wird durch Sättigen einer weingeistigen Margarinsäurelösung mit Chlorwasserstoffgas und Waschen der sich abscheidenden Aethylorydverbindung mit kochendem Wasser erhalten; er ist fest, krystallisirt in langen, perlmuttergänzenden, vierseitigen Nadeln, schmilzt bei  $+ 22^\circ$  und wird nach Berzelius' Angabe durch Destillation und wässrige alkalische Lösungen nicht zersetzt, während Liebig anführt, daß er in diesen Fällen und selbst durch kohlen saure Alkalien zersetzt wird. Nach Redtenbacher ist er der Formel  $2C_4H_5O + C_{66}H_{66}O_6$  entsprechend zusammengesetzt.

Aether oleacus, elainsaures Aethyloryd, Elainsäureäther, Oelsäureäther.

Dieser Aether wird nach Laurent auf die Weise erhalten, daß man 2 Th. Elainsäure, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 4 Th. Weingeist mehrere Stunden lang einer dem Sieden nahen Temperatur aussetzt und den Rückstand in der Retorte durch siedendes Wasser von freier Schwefelsäure, durch Behandlung mit schwacher Kalilauge von freier Elainsäure und durch Stehenlassen über Chlorcalcium vom Wasser befreit. Er bildet eine farblose, öltartige Flüssigkeit, ist bei  $18^\circ$  von 0,871 spec. Gewicht, ist ohne Geruch, siedet und destillirt in hoher Temperatur unzersezt über, wird nicht durch wässrige Alkalien, wohl aber durch eine weingeistige Kalilösung zersetzt und durch Behandlung mit salpetersaurem Quecksilberorydul in elaidinsaures Aethyloryd verwandelt und kann als ein nicht erstarrendes Del zum Schmieren von Uhrwerken benutzt werden.

**Aether sebacious, fettsaures Aethyloryd, Fettsäureäther.**

Ist von Redtenbacher durch Einleiten von Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung von Fettsäurehydrat dargestellt worden, wobei sich der Fettsäureäther abscheidet, der, auf gewöhnliche Weise gereinigt, eine ölarartige, farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit darstellt, leichter als Wasser ist, bei  $-90$  fest und krystallinisch wird, über  $100^{\circ}$  siedet und ohne Zersetzung flüchtig ist, einen sehr angenehmen Melonengeruch besitzt und nach Redtenbacher der Formel  $C_4H_5O + C_{16}H_{33}O_2$  entsprechend zusammengesetzt ist.

**Aether elaidicus, elaidinsaures Aethyloryd, Elaidinsäureäther.**

Wurde zuerst von Laurent durch Erwärmen einer Mischung von Elaidinsäure, Schwefelsäure und Weingeist als eine ölähnliche, gelbe Flüssigkeit von 0,868 spec. Gewicht erhalten, welche bei  $+370^{\circ}$  siedet und unverändert überdestillirt, durch wässrige Alkalien nicht zersezbar ist und sich in concentrirter Schwefelsäure löst. Nach Mayer erhält man diesen Aether am besten nach der beim Fettsäureäther angegebenen Methode; er ist schwer löslich in Weingeist und kann daher dadurch von beigemischter freier Elaidinsäure befreit werden; nach Meyer wird er durch wässrige Alkalien und Destillation zersez. Dieser Aether bildet sich auch nach Laurent, welcher ihn der Formel  $C_4H_5O + C_{35}H_{73}O_2$  entsprechend zusammengesetzt fand, bei der Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf elaidinsaures Aethyloryd.

**Aether cocinicus, cocinsaures Aethyloryd, Cocinsäureäther.**

Wird nach Bromeis auf die Weise dargestellt, daß man eine weingeistige Lösung von Cocinsäure mit Salzsäuregas sättigt und den sich abscheidenden Aether erst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron schützt, dann mit Wasser wäscht und endlich über Chlorcalcium destillirt oder längere Zeit stehen läßt; er ist farblos, dünnflüssig und von angenehmem Geruch nach Nepseln; nach der von Bromeis angestellten Untersuchung läßt sich mit einer kleinen Correction der Resultate für die Zusammensetzung dieses Aethers die Formel  $C_4H_5O + C_{27}H_{56}O_2$  aufstellen.

**Aether butyricus, buttersaures Aethyloryd, Buttersäureäther.**

Dieser Aether wurde zuerst von Simon durch Destillation von Buttersäurehydrat mit Weingeist und Schwefelsäure, wahrscheinlich aber nicht im reinen Zustand dargestellt. Nach Lerch erhält man ihn rein beim Kochen von buttersaurem Baryt mit Weingeist und Schwefelsäure und nach Pelouze und Gellé wird die Buttersäure schon durch mit Wasser verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart von Weingeist leicht in Aether verwandelt. Der Butteräther bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, siedet bei  $+110^{\circ}$ , hat einen eigenthümlichen ätherartigen, nach Simon altem Käse ähnlichen, nach Pelouze aber ananasartigen Geruch, ist leicht entzündlich, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Holzgeist, wird von Alkalien selbst in der Siedhitze nur wenig zersez und ist nach Lerch der Formel  $C_4H_5O + C_8H_{17}O_2$  entsprechend zusammengesetzt. Der Butteräther dient jetzt häufig zur Nachkünstelung des Rums, zu welchem Zweck man ihn nach Wöhler auf die Weise bereitet, daß man Butter mit concentrirter Kalilauge verseift, die gebildete Seife in möglichst wenig starkem Weingeist auflöst, die Lösung mit einem Gemische von Schwefelsäure und Weingeist bis zur starken Reaction vermischt und dann so lange in einer Retorte erhitzt, als das Destillat noch obstartig riecht, welches als Auflösung von Buttersäureäther in Weingeist für die Rumfabrikation brauchbar ist.

**Aether capronicus, capronsäures Aethyloryd, Capronsäureäther.**

Ist von Berch wie der Buttersäureäther dargestellt worden, schmeckt stärker aber weniger fein als dieser, kocht bei  $+ 120^{\circ}$  und ist nach der Formel  $C_6H_{10}O + C_{12}H_{22}O_2$  zusammengesetzt.

**Aether myristinicus, Myristinsäure-Aether, myristinsäures Aethyloryd.**

Dieser Aether wurde von Blayfair dargestellt; er stellt eine durchsichtige, farblose, öartige Flüssigkeit dar, ist von 0,864 spec. Gewicht, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, und ist der Formel  $C_4H_8O + 2C_{28}H_{27}O_3 + HO$  entsprechend zusammengesetzt.

**Aether oenanthicus, önanthsäures Aethyloryd, Denanthsäureäther.**

Dieser Aether wurde von Liebig und Pelouze im Wein entdeckt und kann auf die Weise erhalten werden, daß man Weinhese mit ihrem halben Volumen Wasser vermischt der Destillation unterwirft und den dabei erhaltenen Weingeist von 0,96 spec. Gewicht nochmals rectificirt, wo gegen das Ende der Destillation, wenn das Untergehende ein spec. Gewicht von 0,96 hat, das Destillat durch den mit übergehenden Aether trübe wird; von diesem Zeitpunkt an wird das Destillat, welches freie Denanthsäure und Kupferoryd aufgelöst enthält, für sich aufgesammelt, mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron bis zum Sieden erhitzt und der sich hierbei auf die Oberfläche der Flüssigkeit begebende Aether rectificirt, wodurch man ihn farblos und in den letzten Antheilen wasserfrei erhält. Man kann ihn auch durch Destillation von saurem schwefelsaurem Aethyloryd mit Denanthsäurehydrat darstellen. Der Denanthsäureäther bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, hat ein spec. Gewicht von 0,862 im flüssigen und von 10,4769 im gasförmigen Zustand, siedet bei  $+ 225$  bis  $230^{\circ}$ , ist aber schon mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig, hat einen scharfen, unangenehmen Geschmack und einen starken, in der Nähe betäubenden Geruch nach Wein, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Aether und Weingeist, selbst in sehr verdünntem, wird durch ätzende Alkalien leicht, aber nicht durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien zerlegt und ist nach Liebig und Pelouze, so wie auch nach Mulder der Formel  $C_6H_{10}O + C_{14}H_{13}O_2$  entsprechend zusammengesetzt. Dieser Aether bedingt den Geruch aller Weine, der sich sogleich in leeren Flaschen oder Fässern zu erkennen giebt, die früher mit Wein angefüllt waren; die sog. Weinblume hat einen von diesem Aether abweichenden Geruch und darf nicht damit verwechselt werden.

**Aether veratricus, veratrumsäures Aethyloryd, Veratrumsäureäther.**

Dieser Aether wird auf die Weise dargestellt, daß man eine nicht zu concentrirte Auflösung von Veratrumsäure (s. Anmerkung) in Weingeist mit Salzsäuregas sättigt, dann die Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen salzsauren Gases und des Chlornasserstoffäthers erwärmt, und hierauf mit Wasser verdünnt, wobei sich der gebildete Aether als eine dicke, öartige, nach und nach krystallinisch erstarrende Flüssigkeit abscheidet, die durch Waschen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und Wasser gereinigt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wird. Der Veratrumsäureäther bildet eine strahlig krystallinische, leicht zerreibliche Masse, ist von 1,41 spec. Gewicht, schmilzt bei  $42^{\circ}$ , ist unter theilweiser Zerlegung flüchtig, verbrennt mit gelber, leuchtender Flamme, ist fast geruchlos, hat einen bitterlichen, schwach aromatischen Geschmack, löst sich kaum im Wasser, leicht in

Weingeist, wird durch Aetzkali, aber nicht durch Aetzammoniak zerlegt und ist nach Will der Formel  $C_4H_5O + C_{18}H_9O_7$  entsprechend zusammengesetzt.

Anmerkung. Die Veratrumsäure selbst ist von Merck als ein Bestandtheil des Sababillsamens entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß er den Samen mit Wasser und Schwefelsäure von allen löslichen Stoffen befreite, den weingeistigen Auszug mit Kalihydrat versetzte, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Destillation vom Weingeist befreite und den concentrirten wässerigen Rückstand mit überschüssiger Salzsäure zerlegte; die sich hierbei abscheidende Veratrumsäure wurde mit kaltem Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und diese Lösung mit kalfreier, thierischer Kohle behandelt. Beim Verdunsten des Filtrates hinterbleibt die reine Veratrumsäure; sie krystallisirt in kurzen, feinen, farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen, verliert bei  $100^\circ$  Krystallwasser und wird milchweiß, schmilzt in höherer Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt ohne Rückstand, hat einen schwach sauren Geschmack, ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser und noch leichter in heißem Weingeist löslich, wird von Schwefelsäurehydrat und rauchender Salpetersäure nicht zerstört, durch eine Mischung beider aber gelb gefärbt und ist bei  $100^\circ$  getrocknet nach Schröder der Formel  $C_{18}H_9O_7 + HO$  entsprechend zusammengesetzt. Sie bildet mit den Alkalien in Wasser und Weingeist lösliche Salze, welche auf die Salze von Silber und Blei fallend wirken; die Niederschläge sind in Weingeist löslich und die Silberoxydverbindung wird auch etwas von Wasser gelöst.

Aether valerianicus, baldriansaures Aethyloryd=Dryd, Baldriansäureäther.

Dieser Aether wird erhalten, wenn man eine weingeistige Lösung der Baldriansäure oder eines baldriansauren Salzes mit Schwefelsäure der Destillation unterwirft und das Destillat mit Wasser vermischt, wo er sich abscheidet und auf gewöhnliche Weise gereinigt wird. Er bildet eine farblose ölartige Flüssigkeit, ist im flüssigen Zustand von 0,894, im gasförmigen Zustand von 4,534 spec. Gewicht, hat einen durchdringenden Obst- und Baldriangeruch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen, und ist nach Otto und Grote der Formel  $C_8H_5O + C_{10}H_9O_3$  entsprechend zusammengesetzt.

Aether formicicus, Naphtha formicica, ameisenfaures oder formylsaures Aethyloryd, Formylsäureäther, Ameisensäureäther, Ameisensäurenaphtha.

Der Ameisenäther wurde bereits im Jahre 1777 von Johann Afzelius entdeckt und nachher von Bucholz und Gehlen näher beschrieben; Letztere stellten ihn durch Destillation eines Gemisches von concentrirter Ameisensäure und Weingeist dar. Leichter und in größerer Menge gewinnt man ihn aber nach J. W. Döbereiner, wenn man in einer vollkommen trocknen, mit dicht angelegtem Kühlapparat versehenen Retorte 7 Th. staubig trocknes ameisenfaures Natron mit einer Mischung von 10 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. 90prozentigem Weingeist oder 15 Th. ameisenfaures Bleioxyd mit einer Mischung aus 6 Th. Schwefelsäurehydrat und 7 Th. Weingeist übergießt; hierbei erhitzt sich das Gemische so heftig, daß ohne äußere Erwärmung schon ein großer Theil des gebildeten Ameisenäthers überdestillirt; ist die erste Einwirkung vorbei, so unterstützt man die Destillation durch Erwärmung der Retorte und setzt jene bis zum Trockenwerden ihres

Inhaltes fort. Das Destillat wird mit seinem gleichen Volumen Kalkmilch vermischt und geschüttelt und der sich abscheidende Aether in einem verschlossenen Glas so oft mit grob zerstückeltem Chlorcalcium in Berührung gesetzt, als dieses noch feucht wird, worauf man ihn über frischem Chlorcalcium rectificirt. — Der Ameisenäther ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,912 specifischem Gewicht, siedet bei  $53,4^{\circ}$ , brennt mit blauer, an der Spitze und den Rändern hellgelber Flamme, hat einen starken und angenehmen Geruch nach Pfirsichkernen und einen gleichen, hintennach stark ameisenartigen Geschmack (nach Liebig einen durchdringend gewürzhaften Geruch nach Arrak und stark gewürzhaften Geschmack), löst sich in 9 Theilen Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether, zerfällt bei längerer Berührung mit Wasser in Ameisensäure und Weingeist, erleidet durch trocknes Ammoniakgas keine Veränderung, wird aber durch wässeriges Ammoniak zerlegt und ist nach der Formel  $C_4H_5O + C_2HO_3$  zusammengesetzt. Er ist ein Bestandtheil des Ameisenspiritus, und J. W. Döbereiner schlägt seine Lösung in Weingeist, welche an der Luft keine Veränderung erleidet, unter dem Namen Ameisenätherweingeist, Aether formicicus spirituosus oder Spiritus formicico-aethereus, als Heilmittel vor.

Aether lacticus, milchsaures Aethyloryd, Milchsäureäther.

Dieser Aether ist von Lepage auf die Weise dargestellt worden, daß er 2 Th. trocknen milchsauren Kalk mit  $2\frac{1}{2}$  Th. Weingeist und  $1\frac{1}{2}$  Th. Schwefelsäure der Destillation unterwarf, bis der Retorteninhalte sich zu bräunen anfing, das Destillat 24 Stunden lang über Chlornatrium stehen ließ und dann rectificirt. Der Milchsäureäther bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 0,866 spec. Gewicht bei  $9^{\circ}C.$ , ist an der Luft unveränderlich, siedet bei  $77^{\circ}$ , ist neutral, hat einen Rumgeruch, ist in allen Verhältnissen mit Wasser (?), Weingeist und Aether mischbar und wird durch Alkalien und Kalkhydrat in milchsaure Salze und Weingeist zerlegt. Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich analog der der übrigen zusammengesetzten Aetherarten und durch die Formel  $C_4H_5O + C_6H_5O_5$  auszudrücken.

Aether salicylicus, salicylsaures Aethyloryd, Salicylsäureäther.

Ist von Cahours entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß er  $1\frac{1}{2}$  Th. krystallisirte Salicylsäure mit 2 Th. wasserfreiem Weingeist und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirte, wobei zuerst nur Weingeist, zuletzt aber mit diesem eine große Menge des neuen Aethers austritt. Durch Waschen mit ammoniakhaltigem und dann mit reinem Wasser, Entwässern mit Chlorcalcium und zweimalige Rectification gereinigt, bildet der Salicylsäureäther eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, siedet bei  $+ 225^{\circ}$  und hat einen angenehmen Geruch wie das Gaultheriaöl, aber minder stark; er giebt mit Kali, Natron und Baryt krystallisirbare Verbindungen, aus welchen er durch Säuren unzerlegt wieder abgeschieden wird, zerfällt beim längeren Kochen mit Ammoniak in Weingeist und Salicylamid, erhitzt sich stark mit Aetzbaryt und giebt damit bei trockner Destillation ein Produkt, in welchem Aetzkalilauge ein aromatisches Del ungelöst läßt, wird von rauchender Salpetersäure gelöst und in indigsauren Aether (s. Nachstehendes), zuletzt in Kohlenstoffsaure verwandelt, bildet mit Chlor und Brom unter Substitution des Wasserstoffs krystallisirbare Verbindungen und ist nach der Formel  $C_7H_5O + C_{14}H_5O_5$  zusammengesetzt.

Der gebromte Salicylsäureäther wird nach Cahours erhalten, wenn man Brom längere Zeit auf den Aether wirken läßt; anfangs bildet

sich eine in feinen Nadeln krystallisirende, in Weingeist leicht lösliche Verbindung, dann unter Bromwasserstoffentwicklung der gebromte Aether, welcher aus der heiß bereiteten Lösung in Weingeist beim Erkalten in großen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt; er ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten in Würfeln, ist bei vorsichtiger Erhitzung fast ohne Zersetzung flüchtig, wird von Kalilauge ohne Zersetzung gelöst, bildet mit Ammoniak ein bromhaltiges Amid und ist nach der Formel  $C_{18}H_8Br_2O_6$  zusammengesetzt, also Salicylsäureäther =  $C_{18}H_{10}O_6$ , in welchem 2 Aequiv. Wasserstoff durch eine gleiche Zahl Bromäquivalente vertreten sind.

Aether anilicus, indigsaures Aethyloryd, Indigsäureäther.

Dieser von Cahours entdeckte Aether bildet sich beim Auflösen des Salicylsäureäthers in rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser aus der Flüssigkeit flüchtig abgeschieden, augenblicklich aber fest, so wie man einige Tropfen Ammoniak zusetzt. Beim Kochen mit Wasser schmilzt er und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; nach mehrmaligem Kochen mit Wasser krystallisirt er aus Weingeist in gelblichen Nadeln; er bildet mit Kali und Natron krystallisirbare Verbindungen, die sich beim Kochen in Weingeist und indigsaure Salze zerlegen, wird durch längere Einwirkung von Ammoniak in Weingeist und Nilamid verwandelt und ist nach der Formel  $C_4H_5O + C_{14}H_9NO_9$  zusammengesetzt; durch längere Einwirkung von Salpetersäure geht er in Kohlenstickstoffsäure über.

Aether camphoricus, camphorsaures Aethyloryd, Camphorsäureäther.

Dieser Aether wurde von Malaguti entdeckt und untersucht; er bildet sich bei der Destillation des sauren camphorsauren Aethylorydes; wird das Destillat in heißem Weingeist gelöst, so setzt sich wasserfreie Camphorsäure in Krystalle ab und beim Verdampfen der Mutterlauge, bis sie beim Erkalten keine Krystalle mehr abscheiden, und Vermischen mit Wasser scheidet sich der Camphorsäureäther als ein schwerer ölartiger Körper ab, der durch Kochen mit schwacher Kalilauge, Waschen mit Wasser, Stehenlassen über Chlorcalcium und Rectification gereinigt wird; er ist flüchtig, ölartig, von etwas dunkler Farbe, von 1,029 spec. Gewicht bei  $16^\circ C.$ , siedet bei  $+ 285$  bis  $287^\circ$ , wobei ein kleiner Theil zersetzt wird, ist schwer entzündlich, verbrennt mit ruhender Flamme, hat einen eigenthümlichen, in Dampfgestalt unerträglich edelhaften Geruch und einen höchst unangenehmen bitteren Geschmack, ist neutral, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, nimmt Brom, Jod und Ammoniakgas in großer Menge auf, ohne daß diese eine zersetzende Wirkung auszuüben scheinen und ist nach der Formel  $C_8H_8O + C_{10}H_7O_3$  zusammengesetzt. Wird er mit Chlor behandelt, so verwandelt er sich in gechlorten Camphorsäureäther oder Chlorcamphorsäureäther, welcher nach Malaguti der Formel  $C_{14}H_{10}Cl_2O_4$  entsprechend zusammengesetzt, also Camphorsäureäther =  $C_{14}H_{12}O_4$  ist, in welchen 2 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind.

Aether mucicus und Aether pyromucicus (s. Schleimsaures Aethyloryd S. 890 d. Vds.), Aether subericus (s. fortensaures Aethyloryd S. 903).

Aether anisicus, anisäures Aethyloryd, Anisäureäther.

Dieser Aether wird nach Cahours erhalten, wenn eine Mischung aus Anisäure und Weingeist mit trockenem salzsaurem Gas gesättigt und dann destillirt wird, wo zuerst Aethylchlorür, dann Weingeist und zuletzt der Aether als ein schweres Del übergeht, welches durch Waschen mit

Kohlensaurem Natron und Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt wird. Der Anisäther ist farblos, schwerer als Wasser, in verschlossenen Gefäßen beständig, wird an der Luft bald sauer, ist flüchtig, von anisartigem Geruch und aromatischem und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether und nach der Formel  $C_8H_5O + C_{16}H_7O_5$  zusammengesetzt. Er wird durch länger dauernde Einwirkung von Ammoniak in einen krystallinischen Körper (Anisamid?) verwandelt. Beim Eintropfen von Brom in den wasserfreien Aether bildet sich unter Erhitzung und Entwicklung von Bromwasserstoffsäure eine feste Verbindung, bromanisäures Aethyloryd =  $C_8H_5O + C_{16}H_6BrO_5$ , welches in weißen Nadeln krystallisirt, in einer ziemlich niedrigen Temperatur schmelzbar und dann flüchtig ist und sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst.

Aether nitroanisicus, nitroanisäures Aethyloryd, Nitroanisäureäther.

Dieser Aether scheidet sich nach Cahours beim Einleiten von salzsaurem Gas in eine weingeistige Lösung der Nitroanisäure in Flocken ab und stellt nach der Reinigung schöne, große, glänzende Tafeln dar, schmilzt bei 98 bis 100°, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heißem Weingeist, ohne Zersetzung in Schwefelsäure und ist nach der Formel  $C_8H_5O + C_{16}H_6NO_9$  zusammengesetzt.

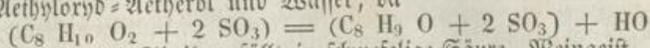
Produkte tiefer eingreifender Wirkung von Schwefelsäure auf Weingeist und Aether.

Schwefelsaures Aethyloryd = Aetherol, ätherschwefelsaures Aetherol, schweres oder schwefelsäurehaltiges Weinöl.

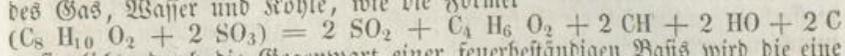
Dieser Körper ist zwar schon längst bekannt, aber erst von Hennel beschrieben und von Serullas näher untersucht worden. Er bildet sich bei der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethylorydes in höherer Temperatur, als zur Aetherbildung nothwendig ist, also auch bei der trocknen Destillation der schwefelsauren Aethylorydsalze, besonders wenn diese mit einem Ueberschuß von Basis verbunden sind. Es bildet sich auch schwefelsaures Aethyloryd = Aetherol schon bei der Vermischung von Weingeist oder, in noch größerer Menge, von Aether mit Schwefelsäure.

Man erhält das schwefelsaure Aethyloryd = Aetherol, wenn man  $2\frac{1}{2}$  Th. concentrirte Schwefelsäure mit 1 Th. Weingeist von 0,833 der Destillation unterwirft; zunächst geht etwas Aether, dann aber eine gelbliche öartige Flüssigkeit, vermischt mit einer farblosen, leichter beweglichen, über; erstere ist, je nach der Menge der aufgenommenen schwefeligen Säure oder des gelösten Aethers, bald leichter bald schwerer und wird nach dem Waschen mit wenig Wasser im luftleeren Raum neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet (wobei das Auspumpen nicht zu rasch statt finden darf, indem sonst ein Theil des Weinöles durch das schnelle Entweichen der schwefeligen Säure und des Aethers herausgeworfen wird). Nach Liebig wird im luftleeren Raum vollkommen entwässertes schwefelsaures Aethyloryd = Kali oder Kalk mit seinem gleichen Gewicht gebranntem Kalk vermengt oder basisches schwefelsaures Aethyloryd = Bleioryd bei einer + 280° nicht übersteigenden Temperatur der trocknen Destillation unterworfen und das Destillat von dem gleichzeitig gebildeten Weingeist durch Verdunsten im luftleeren Raum befreit. Der Proceß der Zersetzung ist aber nach Liebig doppelter Art: es entsteht nämlich neutrales schwefelsaures Aethyloryd =  $C_8H_{10}O_2 + 2SO_3$ ;

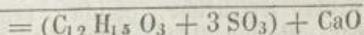
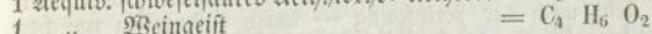
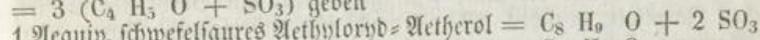
dieses kann aber für sich nicht bestehen; ein Theil desselben zerfällt in schwefelsaures Aethyloryd = Aetherol und Wasser, da



ist, und ein anderer Theil zerfällt in schwefelige Säure, Weingeist, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle, wie die Formel



versinnlicht; durch die Gegenwart einer feuerbeständigen Basis wird die eine dieser Zerfetzungsweisen vermieden, indem schwefelsaures Aethyloryd = Aetherol und ein Hydrat entsteht, welches letztere sich mit einem Aequivalent schwefelsaurem Aethyloryd in schwefelsaures Salz und Weingeist verwandelt; mit 1 Aequivalent Kalk vermischte 3 Aequivalente schwefelsaures Aethyloryd = 3 (C<sub>4</sub> H<sub>5</sub> O + SO<sub>3</sub>) geben



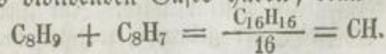
Das schwefelsaure Aethyloryd = Aetherol bildet eine farblose oder grüne, ölartige Flüssigkeit von 1,133 spec. Gewicht, siedet bei + 280°, läßt sich im wasserfreien Zustand ohne Veränderung destilliren, hat einen durchdringenden, aromatisch-ätherartigen Geruch und einen ähnlichen, erfrischenden, an Pfefferminze erinnernden Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser niedergeschlagen, zersetzt sich beim längeren Aufbewahren unter Wasser oder beim Kochen damit in saures schwefelsaures Aethyloryd, welches sich im Wasser auflöst, und in Aetherol, was auch und schneller durch die Einwirkung wässriger Alkalien statt findet, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Kalium, während sich bei Temperaturerhöhung schwefelsaures Kali, Schwefelkalium, Kohlenwasserstoffgas und Kohle bilden, und wird beim Erwärmen mit Schwefelkalium nach Zeise in Mercaptan und einen schweren, ölartigen, schwefelhaltigen Körper verwandelt. Es besteht nach den übereinstimmenden Analysen von Serullas, Liebig und Marchand aus 54,9 Th. Schwefelsäure, 33,5 Th. Kohlenstoff, 6,2 Th. Wasserstoff und 5,4 Th. Sauerstoff, wonach seine Formel = C<sub>8</sub> H<sub>9</sub> O + 2 SO<sub>3</sub> ist. Dumas betrachtete das schwefelsaure Weinöl in Folge der Ansicht, daß der Kohlenwasserstoff das eigentliche Basische im Aether sei, als eine Verbindung von 2 (C<sub>4</sub> H<sub>4</sub> SO<sub>3</sub>) + HO, Liebig aber, und mit ihm die meisten Chemiker, als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Aethyloryd = C<sub>4</sub> H<sub>5</sub> O + SO<sub>3</sub>, mit der schwefelsauren Verbindung eines Kohlenwasserstoffes = C<sub>4</sub> H<sub>4</sub> + SO<sub>3</sub>, welcher die Rolle einer Basis spielt, die durch andere stärkere Basen ausgetrieben werden kann und Aetherol benannt worden ist.

Das Aetherol wird am besten auf die Weise aus dem schwefelsauren Aethyloryd = Aetherol geschieden, daß man dieses in einer Schale mit Wasser gelinde erwärmt, wobei es sich in saures, schwefelsaures Aethyloryd und in Aetherol zerlegt; letzteres schwimmt oben auf, wird mittels einer Saugröhre abgenommen und in einer Schale an einen kalten Ort gestellt, wo es sich, wie die ätherischen Oele, in einen flüssig bleibenden und in einen krystallinischen Körper zerlegt, wovon der erstere das reine Aetherol oder leichte Weinöl, der letztere aber den Weinölcamphor oder das Aetherin darstellt; mitunter scheidet sich letzteres in so großer Menge aus, daß das Aetherol sogleich unklar wird. Zur Trennung beider wird das Gemische auf ein feuchtes Filter gebracht, welches man durch Umgebung

des Trichters mit Eis auf 0° erhält, die freie Säure mit Wasser wegzuwaschen und das Filter dem Trocknen überlassen, worauf das Aetherol durchgeht. Dieses ist ein schwach gelbliches, etwas dickflüssiges Liquidum vom Ansehen des Baumöls, von 0,921 spec. Gewicht, wird bei — 25° dick wie Terpenthin und bei — 35° fest, siedet bei + 280°, leitet bloß im wasserhaltigen Zustand die Electricität, hat einen eigenthümlichen, nicht ganz unangenehmen, aromatischen Geruch, der sich nach dem Entleeren des Gefäßes noch lang darin erhält, löst sich in Weingeist und Aether leicht, in wässrigem Weingeist schwierig, wird von concentrirter Schwefelsäure unzersezt aufgelöst und durch Wasser wieder abgetrennt und verbindet sich mit wasserfreier Schwefelsäure unter Bräunung: Wasser schlägt aus dieser Verbindung nichts nieder und die saure Flüssigkeit giebt mit Baryt neutralisirt, ein lösliches Barytsalz, welches Marchand für äthersauren Baryt hält.

— Das Aetherin stellt nach der Reinigung — durch Auspressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisation aus Aether — glänzende, lange, durchscheinende, zerreibliche, zwischen den Zähnen knirschende Prismen und Blätter dar, ist von 0,980 spec. Gewicht, schmilzt bei + 110°, wobei es einen schwach aromatischen Geruch verbreitet, ist sonst geruch- und geschmacklos, siedet bei 260°, ist unzersezt flüchtig und löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und noch leichter in Aether. Nach den von Hennel und Serullas angestellten Versuchen haben das Aetherol und das Aetherin eine gleiche procentische Zusammensetzung und sind mit dem ölbildenden Gas = CH isomer; wahrscheinlich ist ihre rationelle Formel = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, da sie in diesem Verhältniß in dem schwefelsauren Aethyloryd-Aetherol entstanden sind.

Mit dem Namen Weinöl, *Oleum vini*, wurde von den älteren Chemikern ein Körper bezeichnet, der bei der Rectification des nach den älteren Methoden dargestellten Aethers mit Kalkmilch, und auch bei der Bereitung des ölbildenden Gases aus Weingeist und Schwefelsäure erhalten wird, wenn man das Gas durch ein künstliches stark abgekühltes Glasgefäß leitet, worin sich das Weinöl in Aether gelöst condensirt. Nach der Entfernung des Aethers ist es ein gelbes, dickflüssiges Del von 0,9174 spec. Gewicht bei 10,5° nach Dumas und Boullay, unverändert flüchtig, hat einen aromatischen Geruch, verändert sich an der Luft, indem es eine terpenhinähnliche Beschaffenheit annimmt, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether, wird durch Chlor unter Bildung von Salzsäure weiß und harzähnlich, durch Kalilauge braun, durch concentrirte Schwefelsäure schwarz gefärbt und aus beiden letzteren durch Wasser farblos abgetrennt; entzündet sich mit concentrirter Salpetersäure und hinterläßt einen nach Moschus riechenden Rückstand; das rohe Del fanden Dumas und Boullay aus 88,52 Th. Kohlenstoff und 11,42 Th. Wasserstoff, Liebig aus 87,72 Th. Kohlenstoff und 11,60 Th. Wasserstoff bestehend, wofür von Ersteren die Formel C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, von Letzterem die Formel C<sub>10</sub>H<sub>15</sub> aufgestellt wird. Jedenfalls ist dieses Del aber ein Gemenge, nach Liebig wahrscheinlich aus den beiden Kohlenwasserstoffen, welche sich nach Masson und Dumas bilden, wenn bei der Aetherbildung aus Weingeist durch geschmolzenes Chlorzink dieses überwiegend ist und die Temperatur auf 160 bis 200° gesteigert wird, wo neben Wasser ein bei 100° und ein bei 300° siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff entsteht und ersterer die Zusammensetzung der Formel C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>, letzterer die der Formel C<sub>8</sub>H<sub>7</sub> zeigt, beide zusammen aber die Zusammensetzung des ölbildenden Gases haben, denn



Das ölbildende Gas, sonst auch Kohlenwasserstoff im Minimum, Doppelt-Kohlenwasserstoffgas, Hydrogenium percarbonatum, benannt, ist ein constantes Zerfetzungsprodukt des Weingeistes bei Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure in der Wärme. Es entwickelt sich bei der Bereitung des Aethers oder vielmehr beim fortgesetzten Erhitzen des Rückstandes von der ätherbildenden Mischung in so großer Menge neben Kohlenäuregas und schwefeligsaurem Gas, daß es die Destillationsgefäße zersprengt, wenn man ihm keinen Ausgang gestattet, und wurde zuerst von den holländischen Chemikern Deiman, van Trostwyk, Laawrenburg und Boobt zu Amsterdam im Jahr 1795 entdeckt, besonders in Beziehung auf sein Verhalten gegen Chlor untersucht und Gas oléiant (daher unsere Bezeichnung ölbildendes oder ölerzeugendes Gas), wegen der hierdurch entstehenden ölartigen Verbindung, benannt; Theod. Saussure ermittelte zuerst seine Zusammensetzung. Es bildet sich auch bei der trocknen Destillation solcher Substanzen, welche reich an Kohlenstoff und Wasserstoff sind, wohin die fetten Oele, Harze, Wachs, Theer und dergl. gehören, und macht den Hauptbestandtheil des sog. Leuchtgases aus.

Man erhält das ölbildende Gas rein, wenn man in einer geräumigen Retorte 1 Theil Weingeist und 6 bis 7 Theile concentrirte Schwefelsäure erhitzt, wobei anfänglich Aether, dann schwefelsaures Aethyloryd-Aetherol übergeht, und später unter Schwärzung der gallertartig werdenden Mischung ein Gemenge von gleichen Raumtheilen schwefeligsaurem und ölbildendem Gas auftritt. Behufs der Reinigung von schwefeliger Säure wird das Gas zuerst durch Kalkmilch und zur Entfernung der das Gas begleitenden Dämpfe von Wasser, Weingeist und Aether durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, als Gas entwickelt wird und bis der Retorteninhalt zu einer kohligen Masse erstarrt.

Das ölbildende Gas hat nur im unreinen Zustand einen schwachen ätherartigen Geruch, ist farblos, 14mal schwerer als Wasserstoffgas und höchst brennbar mit glänzend weißer Flamme, wobei es das Dreifache seines Volumens Sauerstoffgas absorbiert und 2 Volumina Kohlenäuregas und Wasser gebildet werden; es ist in Wasser, concentrirter Schwefelsäure, Weingeist und Aether nur in sehr geringer Menge löslich, verbindet sich mit seinem gleichen Volumen Chlor zu einer ölähnlichen, ätherartigen Flüssigkeit, verbrennt, wenn es mit seinem doppelten Volumen Chlorgas in einem offenen Gefäß vermischt und rasch durch einen brennenden Körper entzündet wird, mit rother Flamme ohne Explosion, wobei Salzsäure gebildet und Kohle in dicken Flocken als Kienruß abgeschieden wird; es verbindet sich auch mit Brom, Jod und wasserfreier Schwefelsäure.

Ueber die chemische Constitution der Verbindungen des ölbildenden Gases mit den genannten Stoffen herrschen zwei Ansichten. Berzelius betrachtet sie nämlich als unmittelbare Verbindungen eines mit dem ölbildenden Gas gleich zusammengesetzten Radikals, Clayl benannt, dessen rationelle Zusammensetzung durch die Formel  $C_4H_4$  ausgedrückt wird, Regnault und Liebig aber als Aldehyden- oder Acetylverbindungen, und letzterer nimmt selbst das ölbildende Gas als eine Wasserstoffverbindung des Acetyls an, weshalb er es auch Acetylwasserstoff oder Hydracetyl benennt und seine rationelle Zusammensetzung durch die Formel  $C_4H_3 + H$  ausdrückt. Was Berzelius mit Claylchlorür =  $C_4H_4Cl_2$  bezeichnet, ist nach Liebig Chlorkohlenwasserstoffsaures Acetylchlorür =  $C_4H_3Cl + HCl$ , und was dieser mit Acetyl-Unterschwefelsäure =  $C_4H_3 + S_2O_5 + HO$  bezeichnet, ist nach Berzelius schwefelsaures Clayl =  $C_4H_4 + 2SO_3$ .

Der Acetylchlorür =  $C_2H_3Cl$  wird erhalten, wenn chlorwasserstoffsaures Acetylchlorür mit einer weingeistigen Kalilösung einige Tage bei niedriger Temperatur sich selbst überlassen bleibt; es scheidet sich Chlorcalcium krystallinisch ab und aus der weingeistigen Flüssigkeit wird das gebildete Acetylchlorür bei gelinder Erwärmung entwickelt und von den begleitenden Wasser- und Weingeistleitern durch Einleiten in concentrirte Schwefelsäure befreit. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von 2,166 spec. Gewicht, hat einen knoblauchartigen Geruch, ist schwer entzündlich und brennt mit trüber, rother, grünesäumter Flamme, verdichtet sich bei  $-17^\circ$  zu einer wasserhellen Flüssigkeit und wird durch Kalium beim Erhitzen zerlegt, wobei sich Chlorcalcium und Naphthalin bilden und Kohle abgeschieden wird. Von Antimonsuperchlorid wird das gasförmige Acetylchlorür beim Durchleiten vollständig absorbirt und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine ätherartige Flüssigkeit ab, welche ein Gemenge von Acetylchlorür-Chlorwasserstoff und einer neuen Verbindung ist, welche von ersterem durch Erhitzung bis auf  $150^\circ$ , wo es vollständig überdestillirt ist, getrennt und durch weitere Destillation rein erhalten wird; diese neue Verbindung ist farblos, dünnflüssig, von 1,422 spec. Gewicht in flüssiger, von 4,75 in Dampfform und ist nach der Formel  $C_2H_3Cl_3$  zusammengesetzt, also Essigsäure, in welcher alle 3 Aequiv. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind. Wird diese Verbindung mit einer weingeistigen Kalilösung der Destillation unterworfen, so wird sie wiederum, neben stattfindender Bildung von Chlorcalcium und Wasser, in eine neue, bei  $30^\circ$  siedende, flüchtige Flüssigkeit verwandelt, welche nach der Formel  $C_2H_2Cl_3$  zusammengesetzt ist und als Formylchlorür =  $C_2HCl$  betrachtet werden kann. Die Entstehung dieses Körpers aus der Verbindung  $C_2H_3Cl_3$  zeigt an, daß diese nicht als Acetylchlorid betrachtet werden kann, sondern sie  $C_2H_2Cl_2 + HCl$ , also chlorwasserstoffsaures Formylchlorür ist. Als ein wirkliches Acetylchlorid läßt sich der Körper betrachten, der sich aus einer mit dem chlorwasserstoffsauren Acetylchlorür isomeren Verbindung (s. Nachstehendes) durch Einwirkung von Chlor bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Acetylchlorür, Acetylchlorür-Chlorwasserstoff =  $C_2H_3Cl + HCl$ , Claychlorür, Chlorelayl =  $C_2H_2Cl_2$ , auch Chlorätherin, Chloräther, Chlorkohlenwasserstoff, Del des ölbildenden Gases, Del der holländischen Chemiker, chlorwasserstoffsaures Chloraldehyden nach Regnault benannt, wird gewöhnlich auf die Weise erhalten, daß man ölbildendes Gas und feuchtes Chlorgas in einer geräumigen, gegen den unmittelbaren Zutritt des Tageslichtes geschützten Flasche auf einander wirken läßt. Bequemer erhält man aber diese Verbindung nach Wöhler, wenn man durch bei gelinder Wärme geschmolzene Spießganzbutter so lange trocknes Chlorgas leitet, bis dieses selbst bei starker Abkühlung nicht mehr absorbirt wird, in das gebildete Antimonsuperchlorid dann so lange ölbildendes Gas einleitet, als noch eine Aufnahme bemerkbar ist, und die gesättigte Flüssigkeit so lange der Destillation unterwirft, als noch beim Vermischen des Uebergehenden mit Wasser eine ätherartige Flüssigkeit abgeschieden wird. Diese ätherartige Flüssigkeit wird dann zur weiteren Reinigung mit Wasser rectificirt, das ätherische Destillat vom Wasser geschieden, mit Schwefelsäure geschüttelt und so oft mit Schwefelsäure rectificirt, bis diese im Rückstand nicht mehr schwarz und während der Destillation keine Salzsäure mehr entwickelt wird, worauf man die ölartige Flüssigkeit mit Wasser wäscht und durch ruhiges Stehen über Chlorcalcium entwässert.

Das chlorwasserstoffsaure Acetylchlorür stellt eine ätherartige, ölähnliche, farblose Flüssigkeit dar, ist in flüssiger Form von 1,237, als Dampf von 3,4484 spec. Gewicht, siedet bei  $82,4^{\circ}$  nach Liebig, bei  $86^{\circ}$  nach Dumas, hat einen eigenthümlichen, angenehm ätherartigen Geruch und einen süßlichen, aromatischen Geschmack, brennt mit leuchtender, grünesäumter, rußender Flamme, wird durch Destillation mit Schwefelsäure oder über Kalihydrat nicht zerlegt, zerfällt beim Durchstreichen durch glühende Porcellanröhren in Salzsäure, ölbildendes Gas, Wasserstoff und Kohle, löst sich nicht bemerklich in Wasser, ertheilt ihm aber Geruch, leicht in Weingeist und Aether, wird bei der Verdampfung in Ammoniakgas in Salmiak, Stickgas und ein noch nicht weiter untersuchtes brennbares Gas verwandelt und zerfällt bei lange andauernder Einwirkung einer geistigen Kalilösung in Chlorkalium und Acetylchlorür und beim Erwärmen mit Kalium in dieselben Produkte und in Wasserstoffgas. — Es löst in ziemlicher Menge Chlorgas auf, wird dadurch grünlich gelb und erhält einen stinkenden Geruch; Wasser und Alkalien ziehen das Chlor aber wieder aus; läßt man aber in der Wärme Chlorgas darauf wirken, so bilden sich unter Salzsäureentwicklung chlorreichere Verbindungen. Wird es lange Zeit bei steigender Erwärmung der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, so geht bei der nachherigen Destillation anfangs unveränderter Acetylchlorür-Chlorwasserstoff über, bei  $115^{\circ}$  aber die oben beschriebene Verbindung  $C_2H_3Cl_3$  und bei  $135^{\circ}$  ein neuer Körper, der nach der Formel  $C_2H_2Cl_4$  zusammengesetzt ist und als Doppelchlorformyl =  $C_2H + 2Cl$  betrachtet werden kann. Dieser geht bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor unter Mithilfe des Sonnenlichtes in Chlorkohlenstoff über, indem aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt und  $C_2Cl_6$  gebildet wird.

Wird Aethylchlorür =  $C_2H_5Cl$  in einem passenden Apparat mit Chlorgas dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird nach Regnault jenes unter Salzsäureentwicklung in eine neue eigenthümliche Flüssigkeit verwandelt, welche in ihren Eigenschaften, Geruch u. s. w. dem Acetylchlorür-Chlorwasserstoff sehr ähnlich ist, auch dieselbe Zusammensetzung und das specifische Gewicht desselben im Gaszustand hat, aber in den chemischen Eigenschaften gänzlich davon abweicht, bei  $+ 65^{\circ}$  siedet, über Kalium und eine weingeistige Kalilösung unverändert destillirbar ist und bei der weiteren Einwirkung von Chlor 1) in  $C_2H_3Cl_3$  oder Acetylchlorid, welches bei  $+ 75^{\circ}$  siedet, und in Dampfform von 4,61 spec. Gewicht ist, 2) in  $C_2H_2Cl_4$ , welches bei  $+ 102^{\circ}$  siedet und in Dampfform von 5,79 spec. Gewicht ist, 3) in  $C_2HCl_5$  und endlich 4) in  $C_2Cl_6$  verwandelt wird.

Das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Weingeist sich bildende ölerzeugende Gas enthält immer etwas Kohlenoxydgas beigemischt, weshalb die Einwirkung des Chlors mit der Bildung von Chlorkohlenoxyd und bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser mit dem Entstehen von Salzsäure und Kohlenäure verbunden ist; ist zugleich Aether- und Weingeistdampf in dem ölbildenden Gas aufgelöst, so ist die Bildung des weiter unten zu beschreibenden Acetylorchlorides unvermeidlich, welches aber bei der Destillation mit Wasser in Salzsäure, Essigsäure und Essigäther übergeht.

Das Acetylbromür =  $C_2H_3 + Br$  wird wie das Acetylchlorür dargestellt, ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls gasförmig, ist von 3,91 spec. Gewicht, hat einen ähnlichen Geruch und Eigenschaften, wird aber bei einem niederen Kältegrade flüssig als das Acetylchlorür.

Das bromwasserstoffsaure Acetylbromür, Acetylbromür-Bromwasserstoff =  $C_2H_3Br + HBr$ , Äthylbromür, Bromäthyl =  $C_2H_5Br$ , Bromätherin, Bromäther, Bromkohlenwasserstoff,

ist von Serullas entdeckt und von Regnault genauer beschrieben worden. Man erhält es aus dem ölbildenden Gas durch Einwirkung von Brom und reinigt es wie das chlorwasserstoffsaure Acetylchlorür. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von 2,164 spec. Gewicht bei 21°, wird bei — 15° krystallinisch, fest und camphorartig, siedet bei 129,5°, hat einen angenehmen, ätherischen Geruch und süßlich fühlenden Geschmack und verhält sich chemisch wie die Chlorverbindung, nur daß sich nicht daraus durch überschüssiges Brom Bromkohlenstoff darstellen läßt.

Das jodwasserstoffsaure Acetyljodür, Acetyljodür = Jodwasserstoff, Clajljodür = Jodelajl, Jodätherin, Jodkohlenwasserstoff, wurde von Faraday entdeckt und von diesem und Regnault näher untersucht. Man erhält es am besten nach letzterem auf die Weise, daß man Jod in einem passenden Gefäße bis auf 50 bis 60° erwärmt und ölbildendes Gas hineinleitet, bis alles Jod in einen gelben oder weißen pulverförmigen Körper verwandelt ist, welcher durch Waschen mit Kalilauge von überschüssigem Jod befreit wird. Die reine Verbindung ist farblos, krystallinisch, schwerer als concentrirte Schwefelsäure, schmilzt bei 79° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus gelblichen Nadeln bestehenden Masse, wird an der Luft oder im luftleeren Raum unter Freiwerden von Jod zersezt, läßt sich aber in einem Strom von ölbildendem Gas sublimiren, wird beim Aufbewahren durch Zersezung gelb, ist schwer verbrennlich, hat einen durchdringenden, ätherartigen, Kopfweh verursachenden Geruch und einen süßlichen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme zersezt, durch Chlor und Brom unter Bildung von Chlor- oder Bromjodid und die entsprechende Chlor- oder Bromacetylverbindung verwandelt und durch concentrirte Kalilauge in der Wärme zersezt; mit Kalihydrat und Weingeist erwärmt entwickelt ölbildendes Gas und es entstehen neben Jodsalium noch andere nicht näher untersuchte Produkte. Diese abweichenden Erscheinungen lassen es zweifelhaft, ob diese Verbindung nach der Formel  $C_2H_3J + HJ$ , oder  $C_2H_4 + 2J$  zusammengesetzt ist.

Als Chlorätheral beschreibt D'Arcet eine Verbindung, welche er bei der Einwirkung von Chlorgas auf ölbildendes Gas erhielt, das Weingeist- und Aetherdämpfe aufgelöst enthielt; sie wird durch fortgesetzte Rectification des gebildeten Oeles erhalten, und die Verbindung geht rein über, wenn die Temperatur in der Retorte bis auf 180° gestiegen ist. Die Verbindung stellt ein farbloses, leichtflüssiges Fluidum dar, ist entzündlich und brennt mit grüner, leuchtender Flamme, hat einen eigenthümlichen, süßlichen ätherartigen Geruch, fast wie das Weindöl, aber von dem Acetylchlorür = Chlorwasserstoff verschieden und wird durch Wasser, Alkalien und Schwefelsäure zersezt. Zusammensetzung ist nach D'Arcet =  $C_2H_4ClO$ , und Berzelius betrachtet sie hiernach als eine Verbindung von Clajlorhyd =  $C_2H_2O$  mit Clajlchlorür =  $C_2H_2Cl$ , Liebig aber als eine Verbindung von Acetyloryd = Hydrat =  $C_2H_4O + HO$  mit Acetylchlorür = Chlorwasserstoff =  $C_2H_4Cl + HCl$ , giebt aber auch an, daß es eine Verbindung von Aethyloryd =  $C_2H_5O$  mit dem von Malaguti entdeckten Acetylorychlorür =  $C_2H_3O + 2Cl$  sein könne. Diese Verbindung, nämlich das Acetylorychlorür, bildet sich nach Malaguti bei der Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Aether, anfänglich bei starker Abkühlung, zuletzt bei gelinder Erwärmung, und wird von anderen gleichzeitig gebildeten chlorhaltigen Körpern dadurch getrennt, daß man es einige Tage mit häufig zu wechselndem Wasser in Berührung läßt und dann im luftleeren Raum über concentrirter Schwefel-

säure und gebranntem Kalk entwässert und reinigt; es bildet dann eine farblose, öartige Flüssigkeit, welche neutral und schwerer als Wasser ist, einen durchdringenden, eigenthümlichen, fenchelartigen Geruch besitzt, bei  $140^{\circ}$  siedet und dabei zerfällt und sich besonders dadurch auszeichnet, daß sie bei längerer Berührung mit Wasser, oder damit erwärmt, oder durch Einwirkung von Alkalien, und in diesem Falle augenblicklich, in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird. Es ist, wie bereits angedeutet, nach der Formel  $C_4H_3OCl_2$ , also Essigsäure, in welcher 2 Aequiv. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind, zusammengesetzt; bei Einwirkung von Kalium zerfällt es in Chlorkalium und einen gasförmigen Körper  $C_4H_3OCl$ . Kommt das Acetylchlorür mit Schwefelwasserstoff in Berührung, so wird ein Theil oder alles Chlor durch Schwefel ersetzt; eine Verbindung nach der Formel  $C_4H_3OS_2$ , also Essigsäure, in welcher 2 Aequiv. Sauerstoff durch Schwefel vertreten sind, bildet farblose, ziemlich große, prismatische Nadeln, welche bei  $120$  bis  $123^{\circ}$  schmelzbar, aber nicht flüchtig sind, sich nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist und Aether lösen und durch Berührung mit weingeistiger Kalilösung in Schwefelkalium und essigsaures Kali zerfallen; eine andere Verbindung nach der Formel  $C_4H_3OSCl$  zusammengesetzt, also Essigsäure, in welcher 2 Aequiv. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Chlor und 1 Aequiv. Schwefel ersetzt sind, stellt gelbe, fettige Blätter dar, welche bei  $+70$  bis  $72^{\circ}$  schmelzen.

Das Schwefelätherin =  $C_4H_2S_4$ , bildet sich nach Löwig, wenn man weingeistige Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Acetylchlorür und zweifach Schwefelkalium vermischt, und scheidet sich als ein weißes Pulver ab; nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen ist es bei  $100^{\circ}$  schmelzbar, aber nicht flüchtig, brennt mit blauer Flamme, hat einen eigenthümlichen süßlichen Geruch und ist in Wasser und Weingeist unlöslich. Wird rohes chlorwasserstoffsaures Aethylchlorür mit zweifach Schwefelkalium vermischt, so bleibt in der weingeistigen Flüssigkeit eine andere Verbindung, die bei der Destillation übergeht, durch Wasser aus dem Destillat abgeschieden wird und blaß gelb, sehr leicht schmelzbar, entzündlich und nach der Formel  $C_4H_2S_4$  zusammengesetzt, also vierfach Schwefeläthyl ist. Die erstere Verbindung wird durch Salpetersäure unter Entwicklung von Stickgas und salpetriger Säure in freie Schwefelsäure und eine neue eigenthümliche Säure verwandelt, Halbschwefelätherinschwefelsäure benannt, welche letztere schöne weiße Krystalle bildet und mit Baryt ein Salz darstellt, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $2 BaO + C_4H_2S_6O_{14}$  ausgedrückt wird.

Die Acetyl-Unterschwefelsäure =  $C_4H_3 + S_2O_2 + HO$  nach Liebig, schwefelsaures Clayl =  $C_4H_3 + 2SO_3$  nach Berzelius, auch Aetherinschwefelsäure, saurer schwefelsaurer Kohlenwasserstoff benannt, ist von Regnault entdeckt worden und wird auf die Weise erhalten, daß man in einem Uförmigen Glasrohr die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure mit öbildendem Gas in Berührung bringt; mit großer Wärmeentwicklung, aber ohne Schwärzung der Schwefelsäure findet die Verbindung beider Körper statt und es setzt sich an der Wand des Glasrohrs eine weiße, krystallinische Substanz ab, die bei  $80^{\circ}$  zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmilzt und sublimirbar ist, von Wasser in Isäthionsäurehydrat =  $C_4H_3O_2 + S_2O_3 + HO$  verwandelt wird und Ammoniakgas absorbiert, wo bei gelindem Erhitzen Entzündung mit schwacher Explosion verursacht, die Verbindung zerstört und in eine schwarze Masse verwandelt wird.

## Besondere Aetherchwefelsäuren.

Wird wasserfreier Weingeist in der Kälte mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt, so bildet sich nach Magnus eine eigenthümliche Säure, die er Aethionsäure benannt hat; das öartige Liquidum erwärmt sich nicht bei der Verdünnung mit Wasser und giebt bei der Sättigung mit kohlensaurem Baryt neben dem schwefelsauren Salz den äthionsauren Baryt, welcher beim Verdampfen zu einem weissen, nicht krystallinischen Brei gerinnt, der durch Waschen mit Weingeist, in welchem er unauflöslich ist, gereinigt wird, und sich hierdurch hinreichend von dem schwefelsauren Aethyloryd-Baryt unterscheidet; er löst sich in Wasser und giebt bei der vorsichtigen Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die reine Aethionsäure, die aber wenig beständig ist und beim Erhitzen bis zum Sieden in Weingeist, freie Schwefelsäure und eine neue Aetherchwefelsäure, Isäthionsäure benannt, zerfällt. Die Aethionsäure bildet sich auch bei der Sättigung des wasserfreien Aethers mit wasserfreier Schwefelsäure; zugleich wird hier schwefelsaures Aethyloryd-Aetherol abgeschieden, welches sich bei der Vermischung des Liquidums mit Wasser in Verbindung mit überschüssigem Aether abscheidet; die äthionsaure Flüssigkeit giebt beim Erwärmen zuerst Aether und dann eine große Menge Weingeist, während im Rückstand freie Schwefelsäure und Isäthionsäure bleiben. Die Aethionsäure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die folgende.

Die Isäthionsäure bildet sich auch bei der Einwirkung von Wasser auf Acetyl-Unterschwefelsäure (s. d.) und wird am besten auf die Weise erhalten, daß man in einer Uförmig gebogenen Glasröhre flüssige wasserfreie Schwefelsäure mit öbildendem Gas, welche zur Entfernung der schwefeligen Säure durch Kalkmilch und zur Entwässerung durch concentrirte Schwefelsäure geleitet worden ist, anfangs bei äusserer Abkühlung, später bei gelinder, den Schmelzpunkt der Schwefelsäure nicht übersteigender Wärme sättigt, die entstandene Acetyl-Unterschwefelsäure mit Wasser verdünnt und die Lösung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kocht. Oder man sättigt wasserfreien Aether bei starker und sorgfältiger Abkühlung mit wasserfreier Schwefelsäure, vermischt dann mit Wasser und kocht die saure, vom abgeschiedenen Aether und schwefelsauren Aethyloryd-Aetherol getrennte Flüssigkeit so lange, als noch das Auftreten von Weingeistdämpfen bemerkbar ist. Die eine oder andere Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt; die wässerige Isäthionsäure kann anfangs in der Wärme, muß aber zuletzt im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunstet werden. Die reine Isäthionsäure stellt eine dickflüssige, öartige Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack dar, löst sich leicht in Weingeist und Aether und verträgt eine Temperatur von 150° ohne Zersetzung, wird aber in höherer Temperatur geschwärzt. Sie zerlegt alle Salze der organischen Säuren und die Chloralkalimetalle in der Wärme unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure; die Salze sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, neutral und für sich bei einer Temperatur von 250° noch nicht zersetzbar, werden aber alle beim Schmelzen mit Kalihydrat zerlegt, wobei sie Wasserstoff entwickeln und geben kohlensaurem und oxalsaurem Alkali gleiche Aequivalente schwefeligen und schwefelsauren Metalloryd hinterlassen. Isäthionsaures Ammoniak krystallisirt leicht in großen, durchsichtigen, luftbeständigen, schiefen rhombischen Prismen oder Octaedern, wird beim Abdampfen nicht sauer und schmilzt bei + 120° ohne

Zersetzung oder Gewichtsverminderung. *Isäthionsaures Kali* krystallisirt beim langsamem Erkalten seiner Lösung in farblosen, durchsichtigen, breiten Blättern oder rhombischen Tafeln, ist luftbeständig, schmilzt bei 300° und wird bei 350° zersetzt. *Isäthionsaurer Baryt* krystallisirt aus der syrupdicken wässerigen, noch leichter aber aus der heiß bereiteten weingeistigen Lösung in undurchsichtigen, sechsseitigen Blättern oder Tafeln, ist an der Luft und in der Wärme unveränderlich, schmilzt bei 200° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und wird in höherer Temperatur unter starkem Aufblähen zersetzt. *Isäthionsaures Bleioxyd* krystallisirt in harten, sternförmig gruppirten Nadeln. *Isäthionsaures Kupferoxyd* krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in regelmähigen, meergrünen Oktaedern, ist luftbeständig und verliert bei 120 bis 130° 10%, oder 2 Äquivalente Wasser. *Isäthionsaures Silberoxyd* krystallisirt in breiten, glänzenden Blättern.

Die *Aethionsäure* und *Isäthionsäure* enthalten nach *Liebig* und *Magnus* genau die Gewichtsverhältnisse der Elemente der schwefelsauren *Aethyloryd-Doppelsalze*, unterscheiden sich aber hinreichend von diesen. *Liebig* selbst betrachtet die *Aethionsäure* als ein Gemenge von saurem schwefelsaurem *Aethyloryd* mit *Isäthionsäure* und drückt die Zusammensetzung dieser zu Folge der Analysen und des Verbaltens ihrer Salze gegen schmelzendes Kalihydrat durch die Formel  $C_2H_5O_2 + S_2O_3$  aus, wobei man annehmen muß, daß ein Äquiv. Sauerstoff von 2 Äquiv. Schwefelsäure auf den Aether übergegangen und in *Aethylsuperoxyd* und jene in *Unterschwefelsäure* verwandelt worden ist; *Berzelius* schlägt deßhalb für die *Isäthionsäure* die Bezeichnung *Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure* vor.

Eine andere Säure, die *Methionsäure*, bildet sich nach *Liebig*, wenn man bei der Sättigung des Aethers mit wasserfreier Schwefelsäure die Flüssigkeit nicht sehr kalt erhält; die Mischung schwärzt sich unter Entwicklung schwefeliger Säure und enthält dann die neue Säure; sie wird mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt; aus dem Filtrat schlägt sich beim Zusatz von Weingeist das Barytsalz nieder, welches nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Wasser durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird; beim Verdampfen des Filtrates erhält man eine sehr saure Flüssigkeit, die sich ohne Zersetzung kochen läßt. Der *methionsaure Baryt* krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden, dem chlorfauren Kali ähnlichen Blättchen, verliert bei 100° nichts am Gewicht und wird in höherer Temperatur zersetzt, wobei er vorübergehend gelb wird, Wasser, schwefelige Säure und Schwefel gibt und schwefelsauren Baryt hinterläßt; er löst sich nicht in Weingeist, aber leicht in siedendem und in 40 Theilen kaltem Wasser; die Lösung wirkt auf keine Metallsalzlösung verändernd; beim Schmelzen des Kalihydrat wird er zersetzt, die rückständige Masse enthält aber kein schwefeligsaures Kali. *Liebig* fand das Barytsalz aus 18,5 Th. Schwefelsäure, 44,1 Th. Baryt, 3,5 Th. Kohlenstoff, 1,7 Th. Wasserstoff und 32,2 Th. Sauerstoff bestehend (nach *Berzelius*'s Lehrbuch VIII. 208) und nimmt für die Säure die empyrische Formel  $C_2H_3S_2O_7$  (s. *Liebig's organische Chemie in Geiger's Pharm. Bd. 1, S. 732*), wogegen *Berzelius* die des Salzes zu  $BaO + CH_3O_7 + 2 SO_3$  angiebt.

Mit dem Namen *Methionsäure* bezeichnet *Regnault* diejenige Säure, welche sich im Rückstand von der Bereitung des ölbildenden Gases aus Weingeist und Schwefelsäure findet. Verdünnt man jenen mit Wasser

und sättigt die Flüssigkeit mit Kalkhydrat, so erhält man beim Verdunsten des Filtrates ein Kalksalz, welches bei der Zersetzung durch Schwefelsäure oder Oxalsäure eine sehr saure Flüssigkeit giebt, die beim Kochen Weingeist entwickelt und freie Schwefelsäure hinterläßt. Dieses dem sauren schwefelsauren Aethyloryd identische Verhalten und die gleiche Zusammensetzung der Doppelsalze von diesem und der althionsauren Salze war der Grund, daß man letztere als wirklich schwefelsaure Aethyloryd-Doppelsalze hielt, bis Ettling nachwies und Regnault bestätigte, daß die Form der althionsauren Salze von denen der schwefelsauren Aethyloryd-Doppelsalze wesentlich verschieden sei. Der althionsaure Kalk bildet keine regelmäßigen Krystalle, sondern gesteht aus seiner concentrirten Lösung zu einer amorphen Masse. Der althionsaure Baryt krystallisirt in kugelförmigen Anhäufungen sehr feiner, sternförmig zusammengesetzter Nadeln und zerfällt beim langen Kochen seiner wässrigen Lösung in schwefelsauren Baryt, freie Schwefelsäure und ein neues, ungemein lösliches, nicht weiter untersuchtes Barytsalz. Das althionsaure Kupferoryd krystallisirt in blaugrünen, langen, sehr dünnen, rhombischen Blättern, deren spitzer Winkel  $60^\circ$  beträgt und unterscheidet sich deshalb am bestimmtesten von dem schwefelsauren Aethyloryd-Kupferoryd, welches in rein blauen, großen, rechwinkligen Prismen oder achseitigen Blättern krystallisirt. Liebig stellt es als höchst wahrscheinlich hin, daß die althionsauren Salze Doppelsalze von Isäthionsäure oder, einer dieser gleich zusammengesetzten Säure mit Aethylorydsalzen sind.

### Alcohol Aceti.

Essiggeist, Essigalkohol, Aceton, Mesitgeist.

Diese schon längst bekannte, bereits von Becher und Baumé erwähnte Flüssigkeit wurde zuerst von den Gebrüdern De Rosne, später von Chevreul untersucht, der bereits ihre Analogie mit dem Weingeist erkannte und sie deshalb Spiritus pyroaceticus benannte. Später beschäftigten sich noch mehrere Chemiker mit der Untersuchung derselben, so Trommsdorff, L. Gmelin, Macaire und Marcey, Matteucci, Dumas, Liebig und Kane; Liebig lehrte sie in reinem Zustand darstellen und Kane wies die Analogie derselben mit Weingeist vollständig nach. — Der Essiggeist bildet sich bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze, des Zuckers, der Citronensäure und verschiedener anderer organischer Verbindungen; seine Bildung ist immer dadurch bedingt, daß die Essigsäure, sie mag fertig sein oder erst gebildet werden, in Kohlensäure und Essiggeist zerfällt.

Zur Darstellung des Essiggeistes eignet sich nach Dumas am besten der essigsaurer Baryt, indem von diesem gegen 18,3 % erhalten wird und 72,2 % kohlenaurer Baryt zurückbleibt, wenn er der trocknen Destillation unterworfen wird. Nach Liebig und Pelouze erhält man aber eine größere Menge und nicht so sehr mit anderen Zersetzungsprodukten verunreinigten Essiggeist, wenn man concentrirte Essigsäure in Dampf-Form durch ein mit größlichem Kohlenpulver angefülltes und bis zum anfängenden Rothglühen erhitztes Rohr (welches von Eisen sein kann) leitet und die Zersetzungsprodukte in einer mit Eis umgebenen Vorlage verdichtet, die zur Ableitung der Kohlensäure in der Tubulatur mit einer Glasröhre versehen ist. Das Destillat ist gewöhnlich eine farblose Flüssigkeit,

auf welcher eine kleine Menge eines braunen, unangenehm nach Knoblauch riechenden Brandöles schwimmt, das mittels Filtriren durch ein genäßtes Filter entfernt wird; das Filtrat enthält aber noch ein oder mehrere Brandöle gelöst, von denen es größtentheils durch Schütteln mit reinem Baumöl, von dem die Brandöle aufgenommen werden, geschieden wird; der von dem abgetrennten fetten Del abgenommene Essiggeist enthält jetzt nur noch wenig Brandöl, Essigsäure und Wasser, wovon man ihn auf die Weise befreit, daß er im Wasserbad über Kalihydrat destillirt (und das Destillat unterbricht, wenn  $\frac{2}{3}$  übergegangen ist), das Destillat nochmals mit Baumöl geschüttelt und endlich für sich oder mit etwas Blutlaugensalz rectificirt wird. Nach Liebig soll man den rohen Essiggeist mit seinem gleichen Volumen Wasser vermischt so oft destilliren, bis er zuletzt vom Wasser abdestillirt, ohne auf diesem Brandöl zurückzulassen, und das Destillat mit einer so großen Menge zerstückeltem Chlorcalcium in Verührung setzen, daß nach dem Anziehen des Wassers immer noch einzelne Stücke über den oben schwimmenden Essiggeist hervorragen; nach mehrtägigem Stehen wird er dann über einer frischen Quantität Chlorcalcium abdestillirt.

Der Essiggeist bildet eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von 0,7921 spec. Gewicht bei  $+18^{\circ}$ , siedet bei  $+55,6^{\circ}$ , ist nach Dumas in Dampfform von 2,022 spec. Gewicht, sehr entzündlich und brennt mit klarer, leuchtender Flamme, hat einen eigenthümlichen, durchdringenden, etwas brenzlichen und an Essigäther erinnernden Geruch und einen beißenden, pfefferminzartigen Geschmack und läßt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen vermischen; die wässrige Lösung entläßt ihn bei der Sättigung mit Chlorcalcium, Kalihydrat und mit Salzen, die im Essiggeist unlöslich sind, und aus einer weingeistigen Chlorcalcium-Lösung wird durch hinreichenden Essiggeist das Chlorcalcium krystallinisch abgeschieden. Für sich wird der Essiggeist durch die atmosphärische Luft oder durch Alkalien nicht verändert; bei gleichzeitiger Einwirkung beider bildet sich aber ein brauner harzähnlicher Körper; bei Erwärmung mit unterchlorigsaurem Kalk verwandelt er sich in Kohlensäure und Formylchlorid (Anderweite Zersetzungen s. unten). Der Essiggeist ist nach Liebig der Formel  $C_2H_3O$  entsprechend zusammengesetzt, und seine Bildung aus Essigsäure =  $C_2H_3O_2$  wird dadurch erklärt, daß diese 1 Aequiv. Kohlensäure =  $CO_2$  verliert. Kane betrachtet ihn zufolge seiner Untersuchungen, die aber nach Liebig gründlicher wiederholt werden müßten, als das Hydrat eines organischen Drydes, welches nach der Formel  $C_6H_3O + HO$  zusammengesetzt, also analog dem Weingeist ist. Das hypothetische Radikal dieses Drydes nennt Kane Mesityl, Berzelius aber Deryl. Die Resultate Kane's lassen sich auf folgende Weise zusammenstellen.

Mesitylen, Deryl =  $C_6H_3$  wird erhalten, wenn man Essiggeist mit seinem halben Volumen rauchender Schwefelsäure einer vorsichtigen Destillation unterwirft; auf dem mit schwefeliger Säure stark geschwängerten, wässrigen Destillat schwimmt das Mesitylen als ein Del, welches mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt wird. Es ist farblos, ölarig, leichter als Wasser, kocht bei  $+135^{\circ}$ , hat einen milden Knoblauchgeruch, ist entzündlich und brennt mit weißer, rußender Flamme, wird nicht von Alkalien verändert und verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor dem Benzol ähnlich; durch die Einwirkung von

Chlor wird 1 Aequiv. Wasserstoff verdrängt und die Chlorverbindung eines abgeleiteten Radikals, des Pteleyl's, gebildet.

Mesityloxyd, Denyloxyd, Essiggeistäther =  $C_6H_5O$  bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Essiggeist, wird aber dabei sehr leicht zerstört und mit Mesitylen und Essigäther verunreinigt erhalten. Rein wird es dargestellt durch Vermischung der weingeistigen Mesitylchloridlösung mit Kalihydrat, bis alkalische Reaction eintritt, Zumischen von dem 6 bis 8fachen Volumen Wasser und Destillation der sich abscheidenden öartigen Flüssigkeit und Rectification über Chlorcalcium. Es bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, kocht bei  $120^\circ$ , ist leicht entzündlich, brennt mit hellleuchtender, rußender Flamme, hat einen aromatischen, der Pfefferminze ähnlichen Geruch und ist in Wasser unlöslich.

Mesityloxydhydrat, Denyloxydhydrat =  $C_6H_5O + HO$  ist der Essiggeist.

Mesitylchlorid, Denylchlorid, Chlormesityl, Chlorönyl =  $C_6H_5Cl$ . Diese Verbindung kann nicht durch direkte Einwirkung auf die vorher genannten erhalten werden; sättigt man Essiggeist mit salzsaurem Gas, so erhält man eine dunkel gefärbte, sehr schwere Flüssigkeit, welche bei der Vermischung mit Wasser oder bei der Destillation in Salzsäure, Essiggeist und andere Produkte zerfällt. Setzt man hingegen 2 Theile Phosphorchlorid in kleinen Portionen zu 1 Theil Essiggeist, welcher mit kaltem Wasser umgeben ist, und vermischt dann die Auflösung mit dem 3 bis 4fachen Volumen Wasser, so scheidet sich Mesitylchlorid ab, das durch Waschen mit wenig Wasser und Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt wird; es bildet eine öartige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und in der Wärme in Salzsäure und Mesitylen zerfällt.

Mesityljodid, Denyljodid, Jodmesityl, Jodönyl =  $C_6H_5J$  (?). Wird Jod, Phosphor und Essiggeist mit einander der Destillation unterworfen, so geht Jodwasserstoffsäure und eine schwere, durch freies Jod braun gefärbte Flüssigkeit über, welche den Geruch des Aethyljodides besitzt und durch schwache Kalilauge farblos, aber durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wieder braun gefärbt und in der Wärme wie das Mesitylchlorid zerlegt wird.

Mesitylsulfid, Denylsulfid, Schwefelmesityl, Schwefelönyl will Kane auf die Weise dargestellt haben, daß er eine Auflösung von Mesitylchlorid in Weingeist mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium der Destillation unterwarf, wobei er ein gelbes, leichtes Destillat erhielt, welches aus Mesityloxyd, Mesitylchlorid und einem übelriechenden Körper bestand und nachher Schwefel absetzte; ist wahrscheinlich eine Schwefeläthylverbindung.

Mesityloxyd-Schwefelsäure, Denyloxyd-Schwefelsäure =  $C_6H_5O + SO_3$  wird gebildet, wenn man Essiggeist allmählig und unter sorgfältigem Umschütteln mit seinem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei unter Entwicklung schwefeliger Säure starke Erhitzung eintritt. Wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, so erhält man beim Verdampfen des Filtrates mesityloxydschwefelsauren Kalk =  $C_6H_5O + CaO + SO_3$ , welcher schwierig in feinen Krystallen anschießt, die 1 Aequiv. Wasser enthalten, sehr zerflüchtig sind, bei der Erhitzung sich entzünden und beim Uebergießen mit Salpetersäure unter explosiver Heftigkeit zersetzt werden.

Mesityloryd = Doppelschwefelsäure, Denyloryd = Doppelschwefelsäure =  $C_6H_5O + 2SO_3$  wird gebildet, wenn man auf die angegebene Weise Essiggeist mit seinem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt; bei der Verdünnung mit Wasser und Neutralisation mit kohlensaurem Kalk oder Baryt erhält man durch Verdunsten des Filtrates entweder mesityldoppelschwefelsauren Kalk =  $C_6H_5O + 2SO_3 + 2CaO$ , welcher eine zerfließliche körnige Masse mit kleinen feinen Krystallen bildet, schwach alkalisch reagirt und Krystallwasser enthält; oder mesityldoppelschwefelsauren Baryt, welcher in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen oder Tafeln krystallisirt.

Mesityloryd = Phosphorsäure, Denyloryd = Phosphorsäure wird gebildet, wenn man glasige Phosphorsäure in Essiggeist, was unter starker Wärmeentwicklung stattfindet, auflöst; neutralisirt man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und verdunstet zur Krystallisation, so erhält man mesitylphosphorsaures Natron, welches in schönen, feinen, rhomboidalen Tafeln krystallisirt, an der Luft verwittert, ohne dabei zu zerfallen, und in der Wärme im Krystallwasser schmilzt; Kane berechnet die Zusammensetzung dieses Salzes nach der Formel  $(2NaO + P_2O_5) + (C_6H_5O + HO) + 5HO$ , Berzelius aber nach der Formel  $(2NaO + P_2O_5) + C_6H_5O + 6HO$ .

Mesityloryd = unterphosphorige Säure, Denyloryd = unterphosphorige Säure soll sich bei der oben angegebenen Bereitung des Mesityljodides bilden und im Rückstand neben Pteleyljodid bleiben; bei überschüssigem Phosphor erstarrt der Rückstand zu einer Masse amianthähnlicher Krystalle, welche in Wasser löslich sind und dadurch von dem Pteleyljodid geschieden werden; die sauer und bitter schmeckende Lösung giebt bei der Neutralisation mit kohlensaurem Baryt ein unlösliches und lösliches Salz, welches letztere bei der Concentration und Abkühlung zu einer krystallinischen Masse geseht, die beim Kochen mit Weingeist in darin lösliches Jodbarium und in mesitylorydphosphorigsauren Baryt geschieden wird, welcher krystallinische weiße Körner bildet, ohne Reaction auf Pflanzenfarben ist, beim Erhitzen sich entzündet und unter Rücklassung einer schwarzen Masse mit reiner Phosphorflamme brennt, durch erwärmte Salpetersäure bestig angegriffen wird und nach Kane's Annahme der Formel  $BaO + P_2O + C_6H_5O + HO$  entsprechend zusammengesetzt ist, wogegen aber andere von Demselben gefundene Resultate sprechen und Liebig der Meinung ist, daß auf 1 Aequiv. Baryt nur  $1\frac{1}{2}$  Aequiv. Phosphor enthalten sind.

Mesitylchloral =  $C_6H_4Cl_2O_2$ . Wird Essiggeist mit denselben Vorsichtsmaßregeln, wie bei der Darstellung des Chlorals angegeben, mit Chlorgas gesättigt, so bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure ein öartiger Körper, der bereits von Macaire und Marcet beschrieben, dann von Liebig untersucht und dessen Zusammensetzung von Dumas ermittelt und von Kane bestätigt worden ist. Nach dem Erhitzen im Wasserbad zur Verjagung der Salzsäure und nach dem Stehenlassen über Chlorcalcium, bildet der Mesitylchloral eine farblose, schwere, öartige Flüssigkeit von einem unerträglich durchbringenden, die Augen zum Thränen reizenden Geruch; er verursacht auf der Haut Blasen und Wunden, die viel schwerer heilen, als die von spanischen Fliegen, siedet bei  $126^\circ$ , wobei er unter Entwicklung von Salzsäure zerlegt wird, löst sich nicht in Wasser und erleidet durch Alkalien und concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare Veränderung. Nach

Kane löst er sich in überschüssiger warmer Kalilauge, wobei Chlorkalium entsteht und eine neue Säure, Pteleylsäure benannt, welche mit fast allen Metalloryden lösliche und krystallisirbare Salze bildet, aber noch nicht weiter untersucht ist.

Pteleylchlorid =  $C_6H_3Cl$ , bildet sich, wenn Chlorgas in Mesitylen geleitet wird; unter Entwicklung von Salzsäure erstarrt die Flüssigkeit bei der Sättigung mit Chlor zu einer krystallinischen Masse, die mit kochendem Aether behandelt wird, worin sich das Chlorid löst und beim Erkalten krystallisirt; durch wiederholtes Umkrystallisiren wird es gereinigt. Es ist im Aeusseren dem käuflichen schwefelsauren Chinin sehr ähnlich und bildet farblose, vierseitige Krystallnadeln, ist in sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, löst sich nicht in Wasser, wird durch Kalihydrat nicht zersetzt und kann in einem Raum von Ammoniakgas ohne Veränderung erhitzt werden.

Pteleyljodid ist die gelbe glimmerartige Substanz, welche bei der Bereitung des Mesityljodides neben Mesityloryd-unterphosphoriger Säure im Rückstand bleibt; es besitzt alle Eigenschaften des Formyljodides, ist aber nahe bei der Glühhitze ohne Zersetzung flüchtig; Zusammensetzung ist unbekannt.

Salpétrigsaures Pteleyloryd =  $C_6H_3O + NO_3$  (?) bildet sich neben Pteleylaldehyd bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf das doppelte Volumen Essiggeist; wird die sehr heftige Einwirkung durch äussere Abkühlung gemässigt und giebt man nach Beendigung des Processes kaltes Wasser zu, so scheidet sich eine schwere, bläsiggelbe Flüssigkeit ab, die bei schwächerer Einwirkung vorzugsweise aus salpétrigsaurem Pteleyloryd, bei stärkerer aber aus Pteleylaldehyd besteht; ersteres ist schwerer als Wasser und wird davon zersetzt; Papier damit getränkt und getrocknet glimmt beim Anzünden wie Feuerschwamm; in der Flamme einer Lampe erhitzt, zersetzt es sich mit einer heftigen Explosion; es ist ohne Zersetzung nicht flüchtig, verträgt aber  $100^\circ$ , ohne zu verdampfen; von Alkalien wird es mit brauner Farbe gelöst.

Pteleylaldehyd, Mesitylaldehyd =  $C_6H_4O_2$  bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Essiggeist und wird rein dargestellt, wenn man Mesitylen so lange mit Salpetersäure kocht, bis keine Einwirkung mehr bemerkbar ist. Er bildet eine röthlich gelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, hat einen süßlichen durchdringenden Geruch, löst sich schwierig in Wasser, leicht und mit gelbbrauner Farbe in Alkalien, absorbirt trocknes Ammoniakgas und bildet damit eine braune, harzähnliche Masse, die sich in Wasser löst und beim vorsichtigen Verdunsten in Krystallen anschießt; salpétrigsaures Silberoryd wird bei Zusatz von Kalilauge davon gefällt und beim Erwärmen damit reducirt.

Bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Essiggeist bildet sich nach Kane ein neutrales Kalisalz einer neuen Säure, welches bald in kohlen-saures Kali und ein Kalisalz einer anderen neuen Säure zerfällt. Beide Säuren sind jedoch noch nicht untersucht.

Mit dem unpassenden Namen Dumasin bezeichnete Kane zuerst ein Nebenprodukt der trocknen Destillation essigsaurer Salze, welches sich aber nach Marchand als secundäres Zersetzungsprodukt überall da bildet, wo Essiggeist austritt; es ist in diesem gelöst und wird von ihm dadurch geschieden, daß man die Lösung mit Schwefelsäure vermischt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlen-saurem Kalk oder Baryt neutralisirt, wobei das Dumasin in öligen Tropfen auf der Oberfläche

abgeschieden und durch Rectification gereinigt wird. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, siedet bei  $+ 120^{\circ}$ , ist in Dampfform von 5,204 spec. Gewicht, hat einen unangenehmen Harzgeruch und einen brennenden Geschmack und ist nach der Formel  $C_{10}H_8O$  zusammengesetzt, also mit dem Laurineen-Campher isomer.

Das Metaceton bildet sich neben Essiggeist bei der trocknen Destillation eines Gemenges aus Zucker (s. S. 874 d. B.), Stärke oder Gummi und ist wie das Mesityloryd zusammengesetzt.

Das Verhalten des mit Ammoniakgas geschwängerten Essiggeistes gegen Schwefel ist von Zeise untersucht worden. Wird wasserfreier Essiggeist mit Ammoniakgas gesättigt und diese Flüssigkeit mit hinreichendem gepulverten Schwefel in Berührung gesetzt, so bildet sich eine grüne Lösung, die bald braungelb und dann kaffeebraun wird; sie ist alkalisch, selbst bei großem Ueberschuß von Schwefel und verwandelt sich bei fernerm Einleiten von Ammoniakgas und Zusatz von Schwefel endlich in eine röthlichbraune, dickflüssige, stark alkalische Masse von schwefelwasserstoffähnlichem, aber zugleich eigenthümlich unangenehmem Geruch; während des Processes, der unter Wärmeentwicklung stattfindet, tritt keine Gasart, namentlich kein Stickstoff auf. Die Masse ist vollständig in Weingeist und Essiggeist, aber nur mit Hinterlassung einer braunen harzartigen Masse in Aether löslich; aus der braunen ätherischen Lösung schlägt Wasser das Thacetone nieder, welches eine braungelbe, farnisartige Masse darstellt und sich in der Hitze unter Bildung von Schwefelwasserstoffammonium und einem dem Hirschhornöl sehr ähnlich riechenden Oele zersezt. — Durch Erhitzung der ursprünglichen Masse bei verschiedenen Wärmegraden erzieht Zeise verschiedene Zersezungsprodukte; so das Acethin als einen krystallisirbaren, flüchtigen Körper, das Therythrin als eine dunkelrothe, harzähnliche, spröde Masse, welche bei  $100^{\circ}$  schmilzt und in höherer Temperatur zersezt wird, das Melathin als ein schwarzes, pulverförmiger, gar nicht in Wasser und nur in sehr geringer Menge in Weingeist, Essiggeist, Aether und Schwefelalkohol löslicher, in der Hitze sich zersezender, aber schwer verbrennender Körper; ferner das Clathin als eine leichte, in Wasser unlösliche, mit stark ruhiger Flamme verbrennende Flüssigkeit (ein Weiteres im Journ. für prakt. Chemie XXIX. S. 371—382 und daraus im pharmac. Centralbl. 1843. S. 618 bis 623).

Das Verhalten des Platinchlorides gegen Essiggeist ist ebenfalls von Zeise untersucht worden; wird 1 Th. Platinchlorid mit  $2\frac{1}{2}$  Th. Essiggeist destillirt und das Destillat öfters cohobirt, so gehen Salzsäure und ein ätherartiger Körper über, während ein saurer braungefärbter Rückstand bleibt, welcher mit Wasser oft ausgewaschen wird, wobei sog. Platinharz als ein brauner, pechartiger Körper hinterbleibt; die Waschlüssigkeiten trüben sich nach einiger Zeit und es bilden sich vom Boden des Gefäßes eine Menge gelber Krystalle, welche das Metacetylorylatin darstellen und in noch größerer Menge beim Verdampfen der Flüssigkeit im luftleeren Raum über Schwefelsäure erhalten werden; durch Auslösung und Krystallisation aus salzsäurehaltigem und reinem Essiggeist wird die Verbindung gereinigt; sie bildet kleine, nicht bestimmbare, schwefelgelbe Krystalle, ist fast geruchlos, verliert bei  $100^{\circ}$  nichts am Gewicht, verbrennt an der Luft erhitzt mit grüner Flamme und mit Hinterlassung von silberweißem Platin, giebt bei der trocknen Destillation Salzsäure

und einen eigenthümlich riechenden, zu einer bligen Flüssigkeit sich verdichtenden Dampf, löst sich wenig in Wasser und Weingeist, gar nicht in Aether, ohne Veränderung in kochender Salzsäure, mit brauner Farbe in Kalilauge, mit gelber in Lösungen von Chlorcalcium und Chlornatrium und ist nach der Formel  $C_6H_5O + PtCl$  zusammengesetzt, weshalb sie von Liebig mit dem Namen *Mesityloryd-Platinchlorür* bezeichnet worden ist. — Die Mutterlauge von dieser Verbindung trübt sich bei der Destillation, es entsteht Gasentwicklung, worauf die Flüssigkeit wieder klar und farblos wird, während sich Pyraceplatin als ein schwarzes, flockiges Pulver niederschlägt, das sich beim Erhitzen mit Explosion entzündet. — Das sog. Platinharz oder Chloraceplatin ist spröde wie Harz, von glasigem Bruch und pulverisierbar, in der Wärme weich und kneibar, verbrennt unter Hinterlassung von Platin mit Flamme und löst sich gänzlich in Essiggeist und Kalilauge, aber nur theilweise in Weingeist und Aether.

#### Anhang.

Unter dem Namen *Cadet'sche rauchende Flüssigkeit* ist eine brennbare Flüssigkeit bekannt, die zuerst von Cadet durch Destillation von essigsaurem Kali mit weißem Arsenik dargestellt und bald darauf von Durande untersucht, aber erst in der neueren Zeit ihrer wahren Natur nach von Dumas und Bunsen erkannt wurde. Letzterer benannte sie, von der Ansicht ausgehend, daß sie dem Alkohol analog zusammengesetzt sei, *Alkarsin*. — Die Darstellung und weitere Behandlung des Alkarsins ist eine der gefährlichsten und muß am besten im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornstein geschehen. Gleiche Gewichtstheile essigsaures Kali und arsenige Säuren werden innigst vermengt, im Sandbad in einer Glasretorte erhitzt, an welche ein mit Eis umgebener Kühlapparat und eine tubulirte Vorlage gefügt ist, in deren Tubulatur sich ein hinreichend langes Gasleitungsrohr zur Ableitung der auftretenden Gasarten befindet. Die Erhitzung wird langsam bis zum Rothglühen gesteigert; es entwickeln sich Kohlensäure, brennbare Gasarten, die trotzdem, daß sie kein Arsen enthalten, höchst nachtheilig einzuathmen sind, und metallisches Arsen, welches sich theils in dem Retortenhalss, theils in der Vorlage verdichtet; in letztere gehen zwei Flüssigkeiten über, eine schwerere, aus Alkarsin und einer anderen schwierig flüchtigen arsenhaltigen Substanz bestehende, und eine leichtere, aus Essiggeist, Essigsäure und Wasser bestehende. Nach beendigtem Prozeß muß man den Apparat ruhig zusammenlassen, bis er vollkommen erkaltet ist, indem ein rascher Luftzutritt leicht Entzündung des Alkarsins verursacht. Nach dem Abnehmen der Vorlage wird das Alkarsin, welches durch die darüber liegende andere Schichte gegen den Einfluß der atmosphärischen Luft geschützt ist, mittels eines mit Wasser gefüllten und mit dem längeren Schenkel in eine Flasche unter Wasser reichenden Heber in diesen übergeführt, die zuletzt mit übergebende obere Schicht durch Nachfließenlassen von ausgekochtem Wasser weggespült und das Alkarsin so oft mit ausgekochtem Wasser geschüttelt, als dieses noch Essigsäure auszieht, wobei man jedesmal das Waschwasser mittels eines Hebers nur so weit abnimmt, daß das Alkarsin immer davon bedeckt bleibt. Es ist jedoch noch nicht vollkommen rein, sondern muß in einem sauerstofffreien Raum über Kalihydrat oder Baryterde rectificirt werden.

Das Alkarsin bildet eine farblose, wasserhelle, ätherartige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von ohngefähr 1,462 spec. Gewicht bei 15°;

nach einer annähernden Bestimmung siedet es bei  $150^{\circ}$ , wird erst über  $195^{\circ}$  unter Abscheidung von Arsen zerlegt und erstarrt bei  $-23^{\circ}$  zu kleinen weißen, seidenglänzenden Schuppen; es hat einen unangenehmen, an Arsenwasserstoff erinnernden Geruch, reizt die Augen zum Thränen und bewirkt ein lang anhaltendes Gefühl von Reizung in der Nase; längeres Einathmen einer nach Alkarsin riechenden Luft erzeugt Nebelbefinden und Druck auf der Brust; Körper, die mit Alkarsin in Berührung gekommen sind, behalten lange dessen Geruch, und wenn er verschwunden ist, tritt er beim Befeuchten wieder hervor; auf die Haut gebracht, verursacht er heftiges Jucken; der Geschmack ist dem Geruch ähnlich und innerlich genommen wirkt es als ein heftiges Gift. Das Alkarsin löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht und in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether; Wasser nimmt Geruch und Geschmack an.

Das Alkarsin zieht ungemein begierig Sauerstoff an; an freier Luft stößt es einen dicken weißen Rauch aus, erhitzt sich dabei schnell, entzündet sich und verbrennt mit einer fahlen Flamme unter Bildung von Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure; ein einige Ellen hoch herunterfallender Tropfen entzündet sich, bevor er zu Boden gelangt; in einem offenen Gefäß mit Wasser bedeckt verschwindet das Alkarsin nach und nach vollständig, wobei es in Alkarsen (s. unten) verwandelt wird. Es löst Schwefel mit brauner Farbe auf und läßt sich mit geschmolzenem Schwefel in allen Verhältnissen vermischen; beim Erkalten krystallisirt ein Theil desselben in Nadeln heraus; Phosphor wird in der Wärme gelöst und scheidet sich beim Erkalten wieder aus; Chlorgas und Brom bewirken Entzündung; Jod wird zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, aus der sich weiße, bei Zusatz von Jod verschwindende Krystalle absetzen. Kalium verliert bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit darin seinen Glanz, es entwickelt sich etwas Gas und später entsteht ein dicker weißer Brei; in der Wärme erfolgt aber eine heftige Zersetzung mit Feuererscheinung. Mit Schwefelsäurehydrat bildet das Alkarsin eine in feinen Nadeln krystallisirende, in Wasser lösliche Verbindung; mit rother rauchender Salpetersäure explodirt es unter glänzender Feuererscheinung. Bei der Digestion mit Quecksilberchlorid wird es allmählig in eine weiße voluminöse Masse verwandelt, welche beim Kochen mit Wasser unter Rücklassung von Quecksilberchlorür eine Auflösung giebt, aus der beim Erkalten seidenglänzende, luftbeständige Schuppen krystallisiren, deren wässerige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen salpetersäurehaltigen Niederschlag giebt. Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydsulfate werden von Alkarsin reducirt; von Kalilauge wird es zu einer braunen Flüssigkeit gelöst. Zusammensetzung s. unten.

Wird Alkarsin mit Chlorwasserstoffsäure vermischt der Destillation unterworfen, so geht Chlorarsin als eine sehr bewegliche Flüssigkeit über; es ist schwerer als Wasser, siedet bei  $109,3^{\circ}$ , wird bei  $-41^{\circ}$  noch nicht fest, hat einen sehr edelhaften Geruch, entzündet sich bei der Erhitzung an der Luft oder beim Einbringen in Chlorgas, verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft in einen krystallisirbaren, in Wasser löslichen Körper, löst sich nicht in Wasser und Aether, aber in Weingeist und Säuren, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure Salzsäure, giebt mit Quecksilberchlorid dieselbe Verbindung wie das Alkarsin, und wird von einer weingeistigen Kalilösung in der Wärme in Chlorkalium und eine ätherartige, höchst unangenehm riechende, dem Hydrarsin

(s. unten Alkargen) sehr ähnliche Flüssigkeit verwandelt und durch Kupferoxyd bei schwacher Erwärmung zerlegt. — Gleichzeitig mit dem Chlorarsin wird Erytharsin gebildet, welches zinnoberroth, nicht flüchtig und ohne Geruch ist, beim Erhitzen mit Selengeruch verbrennt, und durch Salpetersäure entzündet und von keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung aufgenommen wird.

Das Sulpharsin entsteht bei der Zersetzung des Alkarsins mit Schwefelwasserstoff oder bei der Destillation mit Schwefelbarium, und stellt eine wasserhelle, ätherartige, höchst unangenehm riechende Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser und darin nicht löslich ist. — Bromarsin, Jodarsin, Fluorarsin und Cyanarsin werden durch Destillation der entsprechenden Wasserstoffsäuren mit Alkarsin dargestellt, sind flüchtig, flüchtig, sehr übelriechend und werden bei  $-40^{\circ}$  noch nicht fest; die Cyanverbindung ist äußerst giftig. Diese Verbindungen sind jedoch, mit Ausnahme des Chlorarsins, noch nicht elementarisch untersucht worden.

Das Alkargen ist das Produkt von dem gemäßigten Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes auf Alkarsin; man übergießt letzteres in einem offenen Gefäß mit Wasser, wobei das Alkarsin den Sauerstoff desselben anzieht, der immer wieder durch die Luft ersetzt wird; das Produkt löst sich anfangs wieder in Wasser auf, zuletzt ist aber das Alkarsin in eine krystallinische Masse verwandelt, die nicht früher von dem überstehenden Wasser getrennt wird, bis alles Alkarsin oxydirt ist. Neben Alkargen und arseniger Säure bildet sich hierbei auch Hydrarsin, welches eine ätherartige, übelriechende, in Wasser lösliche, noch nicht näher untersuchte Flüssigkeit ist. Die krystallinische Masse wird mit mehr Wasser übergossen, die Flüssigkeit von der ungelösten arsenigen Säure abgegossen und so weit eingedampft, bis sie zu einer festen Masse gesteht, die durch starkes Pressen zwischen Löschpapier von dem größten Theil des Hydrarsins befreit und dann mit siedendem, wasserfreiem Weingeist behandelt wird; die beim Abkühlen sich abscheidenden Krystalle werden gepreßt, umkrystallisirt, in der wässerigen Lösung (zur Entfernung der letzten Spur von arseniger Säure) mit Eisenoxydhydrat digerirt, die Lösung zur Krystallisation verdunstet und das eisenhaltige Alkargen durch Umkrystallisation aus Weingeist gereinigt.

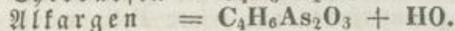
Das Alkargen krystallisirt in spröden, glasglänzenden, vollkommen durchsichtigen und farblosen, wohl ausgebildeten, geschobenen, vierseitigen Prismen mit ungleicher, gegen die Seitenflächen schräg eingesetzter Zuspitzung, ist an trockner Luft beständig, an feuchter zerfließlich, schmilzt bei  $+200^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung und erstarrt erst bei  $90^{\circ}$  wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse, wird bei  $230^{\circ}$  braun, löst dabei nach Alkarsin riechende Dämpfe aus und setzt Arsen und arsenige Säure ab, und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether, durch welchen es aus der weingeistigen Lösung niedergeschlagen wird; es löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure, aus der es ohne Veränderung wieder krystallisirt, und wird selbst durch wasserfreie Schwefelsäure nicht zersetzt. Es besitzt eine schwach saure Reaction, verbindet sich mit den Alkalien zu gummiartigen Verbindungen und löst in der Wärme Eisenoxydhydrat und Kupferoxydhydrat, die sich beim Verdampfen der Lösungen wieder abscheiden. Das Alkargen wird durch Zinnchlorür, phosphorige und phosphatige Säure unter Verlust von Wasser und Sauerstoff in Alkarsin verwandelt; durch Schwefelwasserstoff

wird es nur weißlich getrübt, aber kein Schwefelarsen abgeschieden, und beim Erwärmen scheiden sich ölarartige Tropfen von Sulpharsin mit starkem, durchdringenden Lauchgeruch ab. — Zusammensetzung s. unten; scheint nicht giftig zu sein.

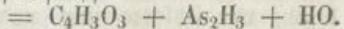
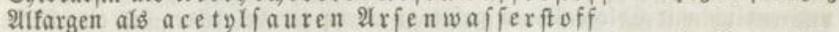
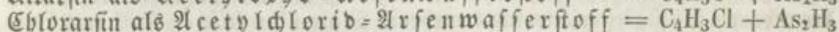
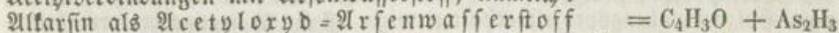
Durch Destillation von Arksin mit Quecksilbercyanid erhält man eine sehr schön krystallisirende, der Osminsäure gleichende Verbindung, von der Bunsen vermuthet, daß sie dem Arksin analog zusammengesetzt sei, weshalb sie Cyanarsin benannt worden ist; ihr Geruch ist sehr betäubend und Ohnmacht erregend; durch Zinnchlorür wird sie in Arksin und Cyanwasserstoffsäure verwandelt.

Das Kakodyl ist das Produkt der Einwirkung von Zink auf Chlorarsin; dieses löst das Zink ohne Gasentwicklung auf und zeigt sich bei Ueberschuß des Metalles und Erwärmung bis auf 100° keine Einwirkung mehr, so wird die gebildete Masse mit Wasser behandelt, welche das Chlorzink löst, die dabei sich abscheidende Flüssigkeit mit Kalk und Choralcium entwässert und mit Zink destillirt. Man erhält auf diese Weise das Kakodyl als eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche bei 6° fest wird und bei 170° siedet, bei 500° in Arsen und die beiden Kohlenwasserstoffgase zerfällt und an der Luft sich augenblicklich entzündet, bei gemäßigtem Zutritt derselben aber nur zu Arksin oxydirt.

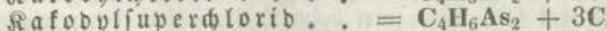
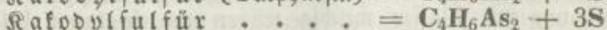
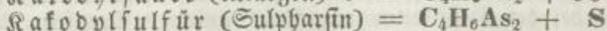
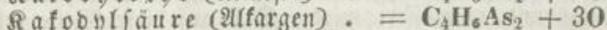
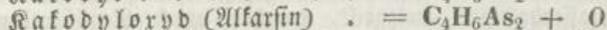
Die beschriebenen Verbindungen sind nach nachstehenden Formeln zusammengesetzt:



Berzelius und mit ihm auch Liebig betrachten diese Körper als Acetylverbindungen mit Arsenwasserstoff, nämlich:



Bunsen betrachtet aber das Kakodyl, welches nach der Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{As}_2$  zusammengesetzt, also Weingeist ist, in welchem der Sauerstoff durch Arsen vertreten wird, als das Radikal der beschriebenen und verschiedener anderer Verbindungen, welche dann durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden.



## Alcohol Ligni.

Spiritus pyrolignosus, Holzgeist, Holzspiritus, Holzalkohol, Methyloxydhydrat.

Diese bei der trocknen Destillation des Holzes auftretende und aus dem wässerigen Theile des Destillates zu gewinnende brennbare Flüssigkeit wurde von Taylor im Jahr 1812 entdeckt und bald darauf schon als Brennmaterial benützt. Obgleich sie erst 10 Jahre später von Taylor beschrieben wurde, erregte sie doch so sehr die Aufmerksamkeit der Chemiker, daß sich hinter einander Colin, J. W. Döbereiner, Macaire und Marcet, Dumas und Peligot, Weidmann und Schweizer, Kane, Gregory, Liebig, Gmelin u. A. mit der Untersuchung derselben beschäftigten und namentlich die von Dumas und Peligot über den Holzgeist angestellten Untersuchungen, als eine der schönsten Arbeiten, welche in diesem Theil der Chemie ausgeführt worden sind, die wichtigsten Resultate geliefert haben. Es fanden sich aber bedeutende Differenzen in den Untersuchungen der verschiedenen Chemiker, namentlich in den von Dumas und Peligot und in den von Liebig dargelegten Resultaten, die aber nach den Untersuchungen von Weidmann und Schweizer ihren Grund darin haben, daß bei der trocknen Destillation des Holzes, je nach der stattfindenden Temperatur, die Bildung verschiedener Produkte bedingt wird, und der rohe Holzgeist ein Gemenge von Wasser, reinem Holzgeist, essigsaurem Holzäther, Xylit, Mesit u. s. w. sein kann; Dumas und Peligot untersuchten einen Holzgeist, der ganz daraus bestand, während der von Liebig untersuchte fast reiner Xylit war; letzterer aber die von ersteren aufgestellten Ansichten als die richtigen anerkannte.

Der Holzgeist, wie er bei der Rectification der wässerigen Theile vom Holzverkohlungsprozeß erhalten wird, ist ein Gemenge der erwähnten brennbaren Flüssigkeiten, welches mehrere Male über frischen Kalk rectificirt und endlich mit Chlorcalcium gesättigt wird; hierbei bildet sich eine Auflösung von Chlorcalcium und wirklichem Holzgeist in dem vorhandenen Wasser, welche die Eigenschaft hat, beim Siedepunkt des Wassers nur wenig oder gar nicht zerlegt zu werden; man destillirt die mit überschüssigem Chlorcalcium versetzte Auflösung im Wasserbad so lange, als noch flüchtige Materien, wie Mesit, Xylit u. s. w. übergehen und bringt dann zu dem Rückstand in der Retorte ein ihm gleiches Volumen Wasser, worauf die Destillation im Wasserbad fortgesetzt wird; das nun Uebergehende ist wasserhaltiger Holzgeist, welcher durch Rectification über Aeskalk gereinigt und entwässert wird. Der auf diese Weise erhaltene Holzgeist giebt bei der Destillation manchmal anfangs Tropfen, die sich bei der Vermischung mit Wasser milchig trüben und so lange besonders aufgesammelt werden, bis sie diese Eigenschaft verloren haben.

Der Holzgeist stellt eine wasserbelle, sehr bewegliche Flüssigkeit dar, ist bei 20° von 0,798, in Dampfform von 1,120 spec. Gewicht, siedet nach Dumas unter einem Druck von 761<sup>mm</sup> bei 66,5°, nach Kane unter dem von 771<sup>mm</sup> bei 60°, sößt stark beim Kochen, hat einen eigenthümlichen, aromatisch-brenzlichen, dem Essigäther und Weingeist ähnlichen Geruch, ist leicht entzündlich und brennt mit wenig leuchtender Flamme, ist neutral, mischt sich mit Wasser ohne Trübung, mit Weingeist, Aether und den meisten ätherischen Oelen in allen Verhältnissen und löst Schwefel und Phosphor in geringer Menge und viele Harze. An glühendem Platin

verbrennt der Holzgeist langsam und bei der Berührung mit Platin-schwarz und Luft oder bei der Destillation mit Braunstein und Schwefel-säure entstehen eine Reihe von Oxydationsprodukten, von denen die Ameisensäure und ein anderer Körper, der Formomethylal (s. unten) die bemerkenswertheften sind; mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, wird er in Oxalsäure und Wasser verwandelt und durch Chlor zerlegt er sich schnell und leicht unter starker Wärmeentwicklung in chlorhaltige Produkte. In Berührung mit Kalium entwickelt der Holzgeist Wasserstoffgas und es entsteht eine Verbindung von Holzäther mit Kali, welche gelöst bleibt; er löst die Alkalien auf und in diesen Lösungen bildet sich bei Zutritt der Luft ein gelber, harzartiger Körper. Der Holzgeist ist nach Dumas und Peligot der Formel  $C_2H_4O_2$  entsprechend zusammengesetzt und bildet mit Kalk, Baryt und Chlorcalcium krystallisirbare Verbindungen. Der Holzgeist-Baryt wird erhalten, wenn man reinen Baryt in Holzgeist auflöst und die Lösung im luftleeren Raum verdunstet, wobei die Verbindung in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt; er schmilzt in der Wärme, giebt in erhöhter Temperatur anfangs unzerlegten Holzgeist, später eine blattige Flüssigkeit mit Rücklassung von kohlensaurem Baryt und Kohle und besteht nach Dumas aus 70,5 Th. Baryt und 29,5 Th. Holzgeist, was der Formel  $BaO + C_2H_4O_2$  entspricht. Das Holzgeist-Chlorcalcium wird durch Lösen des Chlorcalciums in Holzgeist erhalten; es findet starke Wärmeentwicklung statt und bei der Abkühlung krystallisirt die Verbindung aus der verdünnteren Lösung in breiten, sechsseitigen, an der Luft zerfließlichen Tafeln; die concentrirtere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; durch Wasser wird der Holzgeist abgeschieden; nach Kane besteht die Verbindung aus 46,7 Th. Chlorcalcium und 53,3 Th. Holzgeist, was der Formel  $CaCl + 2C_2H_4O_2$  entspricht.

Der Holzgeist wird zu verschiedenen technischen Zwecken benutzt; er kann als Brennmaterial für Lampen benutzt werden, giebt aber weniger Wärme als der Weingeist und verdunstet rascher; mit  $\frac{1}{4}$  über Kalk rectificirtem Terpenthinöl vermischt, giebt er eine Flüssigkeit, welche in Weingeistlampen mit schön weißer, nicht rußender Flamme verbrennt. Für die Bereitung von Harzfirnissen ist er nicht so anwendbar als der Weingeist, da diese zu rasch verrotten und deshalb nach dem Auftragen auf Möbles sich nicht gut poliren lassen. In England soll man ihn ohne Unbequemlichkeit als berauschendes Mittel versucht haben; nach der mündlichen Mittheilung eines jungen Arztes, Hrn. Dr. Haller aus Tübingen, soll er aber in Quantitäten von 5 bis 6 Unzen (wahrscheinlich mit Wasser verdünnt) getrunken, keine Berausung verursachen. In der Heilkunde ist er bis jetzt noch nicht angewendet worden.

Nach den Untersuchungen von Dumas und Peligot ist die chemische Constitution des Holzgeistes der des Weingeistes ganz analog; er ist nämlich wie dieser das Drydhydrat eines hypothetischen Radikals, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $O_2H_3$  ausgedrückt wird und welches Methyl benannt worden ist. Die Verbindungen des Methyls mit Sauerstoff, den Salzzengern u. s. w. entsprechen wiederum den Aethylverbindungen und können durch Behandlung des Holzgeistes mit Schwefelsäure und den Wasserstoffsäuren der Salzzenger dargestellt werden.

Methyloryd, Holzäther =  $C_2H_4O$ , wird erhalten, wenn man gleiche Raumtheile Holzgeist und Schwefelsäurehydrat in einer Retorte erhitzt und die auftretenden Gasarten zuerst durch Kaltmilch und dann

durch reines Wasser leitet, welches sich in mehreren, durch Gasleitungs-  
röhren verbundenen Flaschen befindet und das gebildete Methyloxyd auf-  
löst; durch gelindes Erwärmen der wässerigen Lösung wird das Methyloxyd  
ausgetrieben und über Quecksilber aufgesammelt, wo es durch  
Stehenlassen über Kalihydrat von dem mit übergegangenem Wasser und  
unzersehtem Holzgeist befreit wird. Das Methyloxyd bildet ein farbloses  
Gas von 1,6008 spec. Gewicht, wird bei  $-16^{\circ}$  nicht flüchtig, ist leicht  
entzündlich, hat einen angenehmen Aethergeruch, löst sich in  $\frac{1}{37}$  seines  
Volumens Wasser, theilt diesem einen Aethergeruch und einen heißen-  
den Geschmack mit und wird in noch größerer Menge von Weingeist,  
Holzgeist und concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und aus letzterer  
durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Das Methyloxyd vereinigt  
sich beim gleichzeitigen Einleiten desselben und wasserfreier Schwefelsäure  
in einem abgekühlten Ballon mit dieser zu neutralem schwefelsaurem  
Methyloxyd (Regnault) und bildet mit den übrigen Sauerstoffsäuren  
neutrale und saure Methyloxydsalze. Es ist mit dem Weingeist gleich  
zusammengesetzt, denn  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  ist =  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  (Weingeist).

Methyloxydhydrat =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{HO}$ , ist der Holzgeist.

Methylchlorür =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ , wird erhalten, wenn man schwefel-  
saures Methyloxyd mit trockenem Kochsalz oder Holzgeist mit Braunstein  
und Schwefelsäure der Destillation unterwirft und das Produkt derselben  
zur Entfernung von schwefeliger Säure, Holzgeist und Holzäther durch  
Wasser leitet. Er ist ein farbloses Gas von 1,7378 spec. Gewicht, wird  
bei  $-18^{\circ}$  nicht flüchtig, hat einen ätherartigen Geruch und süßlichen  
Geschmack, ist entzündlich, brennt mit leuchtender, grünesäuerter Flamme  
und löst sich nur wenig in Wasser.

Methylbromür =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ , ist noch nicht untersucht worden.

Methyljodür =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$ , wird auf die Weise erhalten, daß man  
12 bis 15 Th. Holzgeist mit 8 Th. Jod in eine Retorte bringt, dann  
nach und nach und in kleineren Stücken 1 Th. Phosphor zusetzt und das  
Ganze der Destillation unterwirft; durch Vermischen des Destillates mit  
Wasser scheidet sich das Methyljodür ab. Nach der Rectification über  
Chlorcalcium und Bleioxyd stellt es eine farblose Flüssigkeit von 2,237  
spec. Gewicht bei  $21^{\circ}$  dar, ist in Dampfform von 4,883 spec. Gewicht,  
siedet bei  $40$  bis  $50^{\circ}$ , ist schwer entzündlich und hat einen ätherartigen  
Geruch und Geschmack.

Methylfluorür =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ , wird durch Destillation von schwefel-  
saurem Methyloxyd mit Fluorkalium erhalten und bildet ein farbloses  
Gas von 1,186 spec. Gewicht, ist entzündlich, brennt mit blauer Flamme,  
hat einen angenehmen ätherartigen Geruch und löst sich in seinem  
 $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser.

Methylcyanür =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cy}$ , wird durch Destillation von schwefel-  
saurem Methyloxyd mit Cyankalium erhalten und stellt eine ätherartige,  
in Wasser unlösliche, nicht näher untersuchte Flüssigkeit dar. — Nach  
Gregory kann sich das Methylcyanür mit anderen Cyaniden und Salzen  
verbinden; wird nämlich in einer concentrirten Lösung von Blutlaugen-  
salz schwefelsaures Methyloxyd-Kali aufgelöst und abgedampft, so krystallisirt  
ein gelbes Salz in quadratischen Tafeln, welches in Wasser leicht, aber  
nicht in Weingeist von 0,845 spec. Gewicht löslich ist und die Elemente  
von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cy} + 3\text{FeCy} + 4\text{KCy} + 8\text{HO}$  enthält; sobald sich von diesem  
Salz nichts mehr ausscheidet, giebt die dann zur Trockene verdunstete Mutter-  
lauge an kochendem Weingeist ein anderes Salz ab, welches farblos und

krySTALLINISCH ist und die Elemente von  $3(KO + 2SO_3) + C_2H_3O + C_2H_3Cy$  enthält.

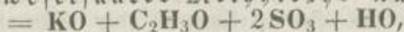
Methylsulfür =  $C_2H_3S$ , wird durch Destillation von schwefelsaurem Methyloryd mit Schwefelkalium oder Schwefelcalcium erhalten und stellt eine ölarartige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit dar, die einen sinkenden, knoblauchartigen, lang anhaltenden Geruch besitzt.

Methylsulfhydrat, Methylsulfür = Schwefelwasserstoff =  $C_2H_3S + HS$ , wird erhalten, wenn schwefelsaures Methyloryd mit schwefelwasserstoffsaurem Schwefelkalium der Destillation unterworfen wird. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, ist leichter als Wasser, sehr flüchtig, siedet schon bei  $21^\circ$ , hat einen weit unangenehmeren Geruch, als der Methylsulfür = Schwefelwasserstoff, und verhält sich gegen Bleioryd und Quecksilberoryd, wie die Aethylverbindung; das Quecksilbersalz ist weiß und krystallisirt aus der kochend bereiteten weingeistigen Lösung in weißen, glänzenden, bei  $100^\circ$  nicht schmelzenden Blättern.

Schwefelsaures Methyloryd, neutrales =  $C_2H_3O + SO_3$ , bildet sich bei der Berührung von Methyloryd und dampfförmiger wasserfreier Schwefelsäure und läßt sich auch auf die Weise darstellen, daß man 1 Th. Holzgeist mit 8 bis 10 Th. Schwefelsäurehydrat der Destillation unterwirft, wobei neben einer dünneren Flüssigkeit eine ölarartige übergeht, deren Menge sich fortwährend vermehrt; das Destillat wird mit kaltem Wasser gewaschen, das darin Unlösliche mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt und dann über Aeskalk rectificirt. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,324 spec. Gewicht bei  $22^\circ$ , siedet bei  $188^\circ$  und destillirt unverändert über, hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,565<sup>o</sup> und besitzt einen knoblauchartigen Geruch. Das schwefelsaure Methyloryd zerfällt sich langsam in Berührung mit kaltem, schnell mit heißem Wasser, wobei Methylorydhydrat und saures schwefelsaures Methyloryd entstehen; wasserfreie Alkalien wirken nicht darauf, während es durch die Hydrate derselben wie durch Wasser zerfällt und die saure Verbindung mit dem Alkali zu einem Doppelsalz zusammentritt. Durch Erhitzung mit den Sauerstoff- oder Haloidsalzen entstehen die entsprechenden Verbindungen des Methylorydes mit den Säuren oder des Methyls mit den Salzezeugern. Wird das schwefelsaure Methyloryd mit Ammoniakgas oder auch mit wässerigem Ammoniak in Berührung gebracht, so findet eine heftige Einwirkung statt, so daß im letzteren Fall die Flüssigkeit stark aufwallt; beim Verdunsten im luftleeren Raum schießt Sulfomethylan in großen, durchsichtigen, an der Luft zerfließenden Krystallen an, welche nach der Formel  $(C_2H_3O + SO_3) + (H_3N + SO_3)$  zusammengesetzt sind.

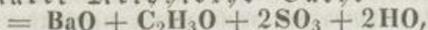
Schwefelsaures Methyloryd, saures =  $C_2H_3O + 2SO_3$ , bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf die neutrale Verbindung oder beim Vermischen des Holzgeistes mit Schwefelsäure; die Mischung der letzteren aus gleichen Theilen wird bis zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem, zuletzt mit reinem Baryt gesättigt, der Ueberschuß des letztern durch einströmende Kohlensäure abgeschieden und dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig vermischt, bis aller Baryt abgeschieden ist, worauf das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet wird. Es bildet eine farblose, syrupartige Flüssigkeit, welche an trockener Luft zu einem Hauswerk von feinen weißen Nadeln erstarrt, selbst im luftleeren Raum, noch schneller aber in der Wärme zerfällt und mit den Basen Doppelsalze bildet, die sich beim Kochen oder Abdampfen wie die entsprechenden Aethyloryd-

verbindungen verhalten und bei der trockenen Destillation neben anderen Produkten eine reichliche Menge von neutralem, schwefelsaurem Methyloxyd liefern. Schwefelsaures Methyloxyd-Kali



wird durch Zersetzung des Baryt- oder Bleisalzes mit kohlensaurem Kali erhalten und krystallisirt in kleinen, perlmutterglänzenden rhomboidalen Tafeln, die an der Luft feucht werden. Schwefelsaurer Methyloxyd-Kalk =  $\text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + 2\text{SO}_3$ , krystallisirt in wasserfreien, zerfließlichen Octaëdern.

Schwefelsaurer Methyloxyd-Baryt



krystallisirt in quadratischen Blättern oder Tafeln, welche an der Luft verwittern und beim Erhitzen decrepitiren, ohne zu schmelzen. Schwefelsaures Methyloxyd-Bleioxyd =  $\text{PbO} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + 2\text{SO}_3 + \text{HO}$ , krystallisirt in langen, zerfließlichen Prismen, zuweilen auch mit 2 Aequiv. Krystallwasser und ist dann mit dem Barytsalz isomorph. — Läßt man in wasserfreien und künstlich abgekühlten Holzgeist die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure langsam einströmen, verdünnt dann mit Wasser und sättigt mit Baryt, so erhält man nach Dumas und Peligot beim Verdunsten im luftleeren Raum das Barytsalz einer neuen Säure, der Isomethionsäure, welches ganz die Zusammensetzung des schwefelsauren Methyloxyd-Barytes hat, aber ganz andere Eigenschaften besitzt; Berzelius hegt die Vermuthung, daß es Methyloxyd-Superoxyd =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_5$  sei.

Phosphorsaures Methyloxyd, saures =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$  (?) soll sich bei der Bereitung des Methyloxyds bilden, ist aber noch nicht untersucht.

Salpetersaures Methyloxyd =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{NO}_3$ , wird erhalten, wenn man in einer Retorte mit gutem Kühlapparat 1 Th. salpetersaures Kali mit einer Mischung aus 2 Th. Schwefelsäurehydrat und 1 Th. Holzgeist übergießt; die Mischung erhitzt sich stark und ohne äußere Erwärmung, geht in die Vorlage eine Flüssigkeit über, die aus zwei Schichten besteht, von denen die schwerere das salpetersaure Methyloxyd, die leichtere wahrscheinlich ameisen-saures Methyloxyd ist; erstere wird abgeschieden, über Chlorcalcium und Bleiglätte im Wasserbad rectificirt und die zuletzt übergehenden Portionen als reines salpetersaures Methyloxyd aufgesammelt. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,182 spec. Gewicht bei 22°, hat einen schwach ätherartigen Geruch, siedet bei 66°, ist entzündlich und verbrennt auf einmal mit gelber Flamme; wird sein Dampf bis über 120° erhitzt, so zerlegt er sich mit einer äußerst gewaltsamen Explosion. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Holzgeist und Aether und wird durch Ammoniak oder wässrige Kalilauge nur langsam, durch eine geistige Kalilösung aber rasch in salpetersaures Kali und in Holzgeist zerlegt. — Eine dem Salpeteräther, d. h. dem salpetersauren Methyloxyd analoge Verbindung des Methyloxydes ist noch unbekannt, so wie es auch nicht gelungen ist, den Holzgeist unmittelbar durch Salpetersäure in salpetersaures Methyloxyd zu verwandeln.

Kohlen-saures Methyloxyd =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{CO}_2$  ist unbekannt; Dumas und Peligot haben aber auf dieselbe Weise, wie bei der Aethylverbindung angegeben, ein Doppelsalz, das kohlen-saure Methyloxyd-Kali, erhalten, welches ein weißes Pulver war.

Chlor-kohlen-saures Methyloxyd =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$  entsteht, wenn

Holzgeist Chlorkohlenoxydgas absorbiert; durch Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser wird die Verbindung abgeschieden, welche über Bleioxyd destillirt und dann mit Chlorcalcium in Berührung gelassen wird. Es ist farblos, öllartig, sehr flüchtig, schwerer als Wasser, von durchdringendem Geruch, leicht entzündlich und mit grüner Flamme brennbar. Wird es mit Ammoniak in Berührung gesetzt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt zuerst Salmiak und dann im luftleeren Raum ein neuer Körper, das Urethylan in Nadeln, welche leicht zerfließlich sind.

Dralsaures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_2O_3$ , wird erhalten, wenn gleiche Theile Schwefelsäurehydrat, Dralsäure und Holzgeist oder 2 Th. Schwefelsäurehydrat, 1 Theil saures dralsaures Kali und 1 Theil Holzgeist der Destillation unterworfen und das Destillat, welches zum Theil aus festem, zum Theil aus flüssigem, in Holzgeist gelöstem dralsaurem Methyloxyd besteht, nach dem Verdampfen des Holzgeistes an einem warmen Ort und Auspressen über Bleioxyd rectificirt wird. Es bildet eine weiße, feste, glänzende, durchscheinende, aus dünnen rhomboidalen Tafeln bestehende Masse oder (aus der warm bereiteten Lösung in Weingeist oder Holzgeist anschießend) große durchsichtige Krystalle, schmilzt bei  $51^\circ$  und siedet bei  $161^\circ$ , ist unzersezt flüchtig, zerfällt beim Uebergießen mit Wasser in Dralsäurehydrat und Holzgeist und wird durch wässriges Ammoniak in Dramid und Holzgeist, durch Ammoniakgas aber im Schmelzen in einen eigenthümlichen Körper, Dramethylan oder dralsaures Methyloxyd - Dramid =  $C_6H_3NO_6$  oder  $(C_2H_3O + C_2O_3) + (C_2O_2 + H_2N)$  verwandelt, welches eine feste, weiße Masse bildet und aus der Auflösung in Weingeist beim Verdampfen in perlmutterglänzenden Würfeln krystallisirt.

Doppelt kohlen-saures Methyloxyd =  $C_2H_3O + CS_2$  bildet sich in Verbindung mit Metalloxyd wie die entsprechende Aethylverbindung.

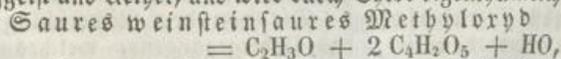
Doppelt cyanursäures Methyloxyd  
=  $3 C_2H_3O + 2 Cy_3O + 6 HO$ ,

wird nach Richardson wie die entsprechende Aethylverbindung erhalten und ist dieser in den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten ganz analog, was von Liebig und Wöhler bestätigt worden ist.

Essigsäures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_2H_3O_3$ , ist in reichlicher Menge im rohen Holzgeist enthalten und wurde von Reichenbach, der es für eine eigenthümliche Flüssigkeit hielt, im Laubholztheer entdeckt und unter dem Namen Mesit beschrieben. Man erhält es aus dem rohen Holzgeist, in welchem es nach Berzelius den größeren Bestandtheil ausmacht, auf die Weise, daß man diesen zur Hälfte abdestillirt und das Destillat in kleinen Portionen mit feinpulverigem Kalkhydrat vermischt und umschüttelt, um das aufgelöste Del in eine braune, harzige Masse zu verwandeln; der Kalk wird so lange zugesetzt, als er sich noch gelb färbt und dann die hiervon abgegossene helle Flüssigkeit mit einer im Sieben gesättigten Alaunlösung in kleinen Antheilen so lange vermischt, bis aller aufgelöster Harzkalk zersezt und durch das freiwerdende Ammoniak ein Theil der Thonerde ausgeschieden wird, die sich in Verbindung mit Harz und Farbstoff niederschlägt. Die von dem Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wird destillirt, das Uebergegangene, welches noch einen brenzlichen Geruch besitzt, mit einem reinen, fetten Oele geschüttelt, dann in einem Dumont'schen Filter durch Birkenkohle filtrirt und nachher

durch Umdestilliren concentrirt. Dies Destillat ist nun ein Gemische von essigsaurem Methyloxyd, Holzgeist, freier Säure und Wasser; es wird auf geschmolzenes Chlorcalcium gegossen, wo es sich allmählig in eine Lösung von Chlorcalcium in Holzgeist und Wasser verwandelt, während das essigsaure Methyloxyd oben auf schwimmt; es wird abgenommen und zu wiederholten Malen über fein gepulverter wasserfreier Kalk-erde rectificirt, bis es die saure Reaction verloren hat. Man erhält es auch, wenn 2 Th. Holzgeist, 1 Th. Essigsäurehydrat und 1 Th. Schwefelsäurehydrat der Destillation unterworfen, das Destillat mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt, das sich abscheidende essigsaure Methyloxyd mehrere Male über fein gepulverten, wasserfreien Kalk und endlich über Chlorcalcium im Wasserbad abdestillirt wird. Der essigsaure Methyloxyd stellt eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,919 spec. Gewicht bei 22° dar, siedet nach Dumas und Peligot bei 58° und ist in Dampfform von 2,563 spec. Gewicht (Reichenbach's Messt war von 0,805 spec. Gewicht bei 18° und kochte bei 62°, was eine Beimischung von Holzgeist andeutet); es hat einen angenehm ätherartigen, im Ganzen dem des Holzgeistes sehr ähnlichen, doch auch etwas knoblauchartigen Geruch und einen brennenden Geschmack, löst sich zur Hälfte in Wasser, während dieses ebenfalls die Hälfte von ihm aufnimmt, läßt sich mit Weingeist, Holzgeist und Aether in allen Verhältnissen mischen und wird aus den ersteren Lösungen durch Chlorcalcium abgeschieden, nimmt aber dabei von diesem etwas auf; auch Kalihydrat scheidet es aus den Lösungen wieder ab. Es verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure unter so großer Wärmeentwicklung, daß die Mischung ins Sieden geräth und verschiedene, noch nicht untersuchte Produkte entstehen; mit trockenem Kalihydrat geschüttelt, erwärmt es sich nach und nach, und das Hydrat schwillt bedeutend auf, und es entsteht essigsaurer Kalk und Holzgeist; durch Chlorgas wird es eigenthümlich verändert (s. unten). Das essigsaure Methyloxyd ist ein Lösungsmittel für verschiedene Salze, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Oele, welche letztere durch geringen Wasserzusatz wieder abgeschieden werden, und Harze, die es selbst aus seiner wässerigen Lösung anziehen; auf Caoutchouc wirkt es jedoch nicht lösend (vergl. Anhang zu Holzgeist).

Benzoësaures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_{14}H_5O_2$ , wird erhalten, wenn man eine Mischung aus trockenem benzoësaurem Kalk oder Natron und neutralem, schwefelsaurem Methyloxyd oder 2 Th. Benzoësaure, 1 Th. Schwefelsäurehydrat und 1 Th. Holzgeist der Destillation unterwirft; im letzteren Falle kann man noch 2 bis 3 Mal frischen Holzgeist auf den Rückstand in der Retorte geben und destilliren; das Destillat wird durch Ausstellen an die Luft vom Holzgeist befreit, dann mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt und zuletzt über Bleioxyd rectificirt, wobei aber nur das aufgesammelt wird, was bei einer Temperatur von 198,5° übergeht. Es bildet eine farblose, öartige Flüssigkeit von 1,10 spec. Gewicht bei 17°, siedet bei 198,5° und hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,7506, besitzt einen angenehmen, balsamischen, dem Benzoylwasserstoff ähnlichen Geruch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Holzgeist und Aether, und wird durch Chlor eigenthümlich verändert (s. unten).



ist von Guerin Barry entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß Weinsteinsäurehydrat in seinem gleichen Gewicht Holzgeist gelöst, die

Lösung mehrere Stunden lang im Wasserbad erhitzt, dann der Holzgeist durch Verdunsten entfernt, der Rückstand in seinem halben Gewicht Wasser aufgenommen und die Lösung zur Krystallisation verdunstet wird. Es bildet eine weiße krystallinische, aus feinen Prismen mit graden Endflächen bestehende Masse, welche an der Luft nicht feucht wird, ist schwerer als Wasser, entzündlich, ohne Geruch und von saurem, aber nicht süßlichem Geschmack, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Holzgeist, schwierig in Aether, giebt bei der trocknen Destillation Wasser, Holzgeist, essigsaures Methyloxyd und ein schweres, braunes, noch nicht untersuchtes Liquidum (nach Berzelius vielleicht brenztraubensaures Methyloxyd enthaltend), löst Zink, Eisen und Zinn unter Wasserstoffentwicklung und Bildung basischer Doppelsalze und wird in der wässerigen Lösung beim Sieden in Weinstensäure und Holzgeist zerlegt. Weinstensäures Methyloxyd-Kali krystallisirt in wasserhaltigen, farblosen, rechtwinkeligen Prismen, löst sich in Wasser, aber nicht in fast wasserfreiem Weingeist oder Holzgeist und wird beim Sieden der wässerigen Lösung zerlegt. Weinstensäures Methyloxyd-Baryt krystallisirt in Prismen, ist in Weingeist und Holzgeist unlöslich und wird beim Sieden der wässerigen Lösung zerlegt. Weinstensäures Methyloxyd-Bleioxyd wird durch Vermischen des weinstensäuren Methyloxydes mit essigsaurem Bleioxyd erhalten und bildet einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der sich wenig in Wasser löst. Weinstensäures Methyloxyd-Silberoxyd ist ein weißer, flockiger, in vielem Wasser löslicher Niederschlag.

Saures traubensaures Methyloxyd =  $C_2H_3O + 2C_4H_2O_5 + 2HO$ , ist ebenfalls von Guerin Barry entdeckt und wie das saure weinstensäure Methyloxyd dargestellt worden und unterscheidet sich von demselben dadurch, daß es bei der Sättigung mit Natron kein saures traubensaures Natron bildet, während bei dem weinstensäuren Methyloxyd saures weinstensaures Natron abgeschieden wird. Das traubensaure Methyloxyd-Kali krystallisirt in regelmäßigen Prismen, das Barytsalz ebenfalls in Prismen, welche 4 Aequiv. Wasser enthalten und in warmem Wasser viel löslicher, als in kaltem, aber nicht in Holzgeist und Weingeist löslich sind.

Stearinsäures Methyloxyd =  $2C_2H_3O + C_{68}H_{66}O_5$ , bildet sich nach Lassaigne, wenn 1 Th. Stearinsäure, 2 Th. Holzgeist und 2 Th. concentrirte Schwefelsäure 30 bis 40 Minuten lang im Sieden erhalten werden, worauf sich die gebildete Verbindung auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt und nach dem Erkalten eine schwach gelbliche, halbdurchsichtige, krystallinische Masse bildet, die bei  $85^\circ$  schmilzt, leichter als Wasser und darin unlöslich ist und von den Alkalien zerlegt wird.

Margarinsäures Methyloxyd, wie die vorige darzustellen und dieser ganz gleich; eben so ist das elainsäure Methyloxyd darzustellen, welches liquid, ölarzig und bei  $18^\circ$  von 0,879 spec. Gewicht ist und nach Laurent bei der Berührung mit einer salpetersauren Quecksilberlösung nach einigen Stunden in elaidinsäures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_{35}H_{33}O_3$ , verwandelt wird, welches ebenfalls flüchtig und bei  $18^\circ$  von 0,872 spec. Gewicht ist.

Ameisensäures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_2HO_3$ , wird wie das ameisensäure Methyloxyd dargestellt und bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, bei  $36$  bis  $38^\circ$  siedet und einen dem Essigäther ähnlichen Geruch besitzet.

Salicylsaures und indigsaures Methyloxyd, s. S. 759 und 760 d. Bds. unter Gaultheriaöl.

Schleimsaures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_6H_4O_7$ , ist von Malaguti wie das schleimsaure Aethyloxyd dargestellt worden und stellt eine farblose, krystallinische Masse dar, ist aus Wasser krystallisirt, von 1,53, aus Weingeist von 1,48 spec. Gewicht, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und krystallisirt aus diesem in anscheinend flachen, sechsseitigen Prismen mit rhombischen Basen; es schmilzt nicht in der Wärme und wird bei  $163^\circ$  zersezt.

Korfsaures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_8H_6O_3$ , wird nach Laurent wie das schwefelsaure Aethyloxyd dargestellt, ist bei  $18^\circ$  von 1,014 spec. Gewicht und gleicht im Ansehen und in den übrigen Eigenschaften so sehr der erwähnten Verbindung, daß es sich nur schwierig davon unterscheiden läßt.

Lecanorsaures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_{18}H_8O_8$ , bildet sich nach Schunck beim längeren Kochen von Holzgeist mit Lecanorsäure, schießt in glänzenden Krystallen an, ist flüchtig, löst sich ziemlich in Wasser, schmilzt in einer gesättigten Lösung beim Kochen zu öarigen, in der Flüssigkeit untersinkenden Tropfen, ist in Alkalien löslich, wird aus diesen durch Säuren gefällt und zersezt sich beim Kochen der alkalischen Lösungen.

Anisäsaures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_{16}H_7O_5$ , bildet sich nach Cahours bei der Destillation des Holzgeistes mit Anisäure und Schwefelsäure und stellt im reinen Zustand große, weiße, glänzende Schuppen dar, schmilzt bei 46 bis  $47^\circ$ , erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, hat einen angenehmen, dem Anisöl ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und wird durch kochende concentrirte Kalilauge zersezt. Vermischt man es mit Brom, so bilden sich Bromwasserstoff und bromanisäsaures Methyloxyd =  $C_2H_3O + C_{16}H_6BrO_5$ , welches kleine, durchsichtige, farblose Prismen darstellt, bei gelinder Wärme schmilzt, nicht in Wasser, leicht in Weingeist, schwieriger in Aether löslich ist und beim Kochen mit Kalilauge zersezt wird. Löst man das anisäsaure Methyloxyd in rauchender Salpetersäure, so bildet sich nitroanisäsaures Methyloxyd =  $C_2H_3O + O_{16}H_6NO_9$ , welches große gelbliche Blättchen darstellt, bei  $100^\circ$  schmilzt, in höherer Temperatur flüchtig ist, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Holzgeist löst und durch kochende Alkalien zersezt wird.

#### Drydationsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen.

Der Holzgeist verwandelt in Berührung mit Platinschwarz unter einer Glocke, in welche die atmosphärische Luft freien Wechsel hat, nach und nach durch Aufnahme von Sauerstoff in eine saure Flüssigkeit, welche wasserhaltige Ameisensäure ist; 1 Aequiv. Holzgeist =  $C_2H_4O_2$  nimmt hierbei 4 Aequiv. Sauerstoff = 40 auf und verwandelt sich in 1 Aequiv. Ameisensäure =  $C_2HO_3$  und 3 Aequiv. Wasser = 3 HO. Diese Drydation ist demnach ganz analog der Verwandlung des Weingeistes in Essigsäure und rechtfertigt die Annahme, die Ameisensäure als die Sauerstoffverbindung eines aus 2 Aequiv. Kohlenstoff und 1 Aequiv. Wasserstoff bestehenden Radikals, des Formyls, zu betrachten, welches nach Analogie der Ansicht, das Aethyl als eine Wasserstoffverbindung des Acetyls zu betrachten, in Verbindung mit mehr Wasserstoff das Methyloxyd darstellt. Es wäre demnach  $C_2H + 2H$  das Methyloxyd,

$C_2H + 3O$  die Ameisensäure, und  $C_2H + 3Cl$  oder  $+ 3Br$  oder  $+ 3J$  das Formylchlorid, Formylbromid und Formyljodid; von anderen bestimmten Formylverbindungen ist noch keine weitere bekannt.

Wird der Holzgeist mit Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so wird nach Gregory eine ätherartige Flüssigkeit erhalten, welche von Kane genauer untersucht und unter dem Namen Formal beschrieben worden ist. Lesterey erhielt den Formal neben mehreren anderen Flüssigkeiten bei der Destillation von 2 Th. Holzgeist, 2 Th. Braunstein und 3 Th. Schwefelsäurehydrat, welches zuvor mit seinem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden war, bei gut stattfindender Abkühlung durch Erhitzung im Wasserbad; das Destillat siedet anfänglich bei  $38^\circ$ , zuletzt bei  $80^\circ$ ; bei der Rectification geht anfänglich eine Flüssigkeit, welche wie der Aldehyd beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von Ammoniak das Silberoxyd reducirt, dann aber das bei  $+ 38^\circ$  siedende Formal über, welches der Formel  $C_4H_5O_3$  entsprechend zusammengesetzt ist und als eine Verbindung von dem unbekanntem Formylorydhydrat  $= C_2HO + HO$  mit Methyloxyd  $= C_2H_3O$  betrachtet werden kann; durch Behandlung mit einer weingeistigen Kalilösung wird der Formal in ameisen-saures Kali und Holzgeist verwandelt. Malaguti aber, welcher die Menge der dabei gebildet werdenden Ameisensäure bestimmen wollte, erhielt stets nur die Hälfte, die der Berechnung nach gefunden werden müßte, und fand in Folge seiner Versuche, daß das Formal ein Gemenge von ameisen-saurem Methyloxyd mit einer anderen Flüssigkeit ist, welche er Formomethylal benannt hat. Diese wird auf die Weise erhalten, daß man die Produkte von der Destillation des Holzgeistes mit Braunstein und mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure mit etwas Wasser und Kalilauge vermischt rectificirt, das hierbei Uebergehende mit Kalihydrat sättigt und den sich dabei abscheidenden Formomethylal unter Zusatz von Wasser und Kalilauge zu wiederholten Malen rectificirt, um ihn von dem beigemischtem ameisen-sauren Methyloxyd zu befreien. Der Formomethylal bildet eine farblose, ätherartige Flüssigkeit von 0,8581 spec. Gewicht, siedet bei  $42^\circ$ , ist leicht entzündlich, brennt mit leuchtender Flamme, hat einen angenehmen aromatischen Geruch, mischt sich mit der dreifachen Menge Wasser und in allen Verhältnissen mit Weingeist, Holzgeist und Aether, wird aus der wässerigen Lösung durch Sättigen mit Kalihydrat oder Chlorcalcium wieder abgeschieden, verwandelt sich durch oxydirende Substanzen in Ameisensäure, bildet bei der Einwirkung von Chlor unter anderen Produkten auch Aenderthalb-Chlorkohlenstoff und ist nach der Formel  $C_6H_8O_4$  zusammengesetzt, wonach er als eine Verbindung von 1 Aequiv. Formylorydhydrat  $= C_2HO + HO$ , mit 2 Aequiv. Methyloxyd  $= 2 C_2H_3O$  betrachtet werden kann.

#### Produkte der Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Cyan auf Methyl und dessen Verbindungen.

Wird Methylchlorür der Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlicht ausgesetzt, so entstehen nach Regnault drei verschiedene Produkte. Das Produkt der ersten Einwirkung ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei  $30,5^\circ$  siedet und in Dampfform ein spec. Gewicht von 2,94 besitzt; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_2H_2Cl_2$  ausgedrückt, und ihre Entstehung dadurch erklärlich, daß 1 Aequiv. Wasserstoff des Methyl-

Chlorürs =  $C_2H_2Cl$  durch 1 Aequiv. Chlor vertreten wird; man kann sie als Formylchlor = Chlorwasserstoff =  $C_2H + HCl$  betrachten.

Bei der weiteren Einwirkung des Chlors auf diese Verbindung entsteht unter Bildung von Salzsäure das Formylchlorid, auch Chloroform, Chlorätherid benannt, welches auch bei der Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf eine weingeistige Lösung des schweren Salzäthers, bei der Einwirkung von Barytwasser oder dünner Kalkmilch auf Chloral, bei der Einwirkung unterchlorigsaurer Alkalien auf Holzgeist, Weingeist oder Essiggeist u. s. w. gebildet und am besten auf die Weise dargestellt wird, daß man 1 Theil Kalkhydrat in 24 Th. Wasser vertheilt, durch diese Kalkmilch so lange Chlorgas leitet, bis beinahe aller Kalk verschwunden ist, dann so viel Kalkmilch zusetzt, daß die Flüssigkeit farblos und schwach alkalisch wird, die Flüssigkeit nach der Klärung abgießt, mit  $\frac{1}{2}$  ihres Volumens Weingeist, Holzgeist oder Essiggeist vermischt und nach 24 Stunden bei gelinder Erwärmung der Destillation unterwirft, das Uebergegangene mit Wasser vermischt im Wasserbad rectificirt, das Destillat mit Chlorcalcium in Berührung setzt und endlich mit concentrirter Schwefelsäure vermischt destillirt. Das Formylchlorid stellt eine farblose, ölarartige Flüssigkeit von 1,480 spec. Gewicht bei  $18^\circ$  dar, hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,165, siedet bei  $60,8^\circ$ , destillirt, mit Wasser erhitzt, über, wenn dieses eine Temperatur von  $57,3^\circ$  angenommen hat, ist sehr schwer entzündlich, brennt nur in der Lichtflamme mit grünem Saum und hat einen angenehmen ätherartigen Geruch; durch eine weingeistige Kalilösung wird es in ameisensaures Kali und Chlorkalium verwandelt; bei der Destillation über Schwefelsäure, Kalium und Kali wird es nicht merklich angegriffen, eben so wenig auch durch andere Säuren; wird es in Dampfform durch eine glühende Glasröhre geleitet, so verwandelt es sich unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Chlorwasserstoffsäure in einen in langen weißen Nadeln krystallisirenden Körper. Das Formylchlorid ist nach der Formel  $C_2HCl_3$  zusammengesetzt, also Ameisensäure, in welcher der Sauerstoff durch Chlor vertreten ist.

Wird das Formylchlorid im Sonnenlicht der weiteren Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, so entsteht unter Bildung von Salzsäure ein Chlorkohlenstoff, welcher nach der Formel  $C_2Cl_4$  zusammengesetzt ist; er siedet bei  $78^\circ$ , hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 5,30 und wird in schwacher Glühbige unter Entwicklung von Chlor in zwei neue Verbindungen des Kohlenstoffes mit Chlor verwandelt, von denen Regnault vermuthet, daß ihre Zusammensetzung den Formeln  $C_2Cl_3$  und  $C_2Cl$  entsprechen.

Bei der Einwirkung von Chlorgas auf Methyloryd entsteht nach Regnault unter Bildung von Salzsäure eine ölarartige Flüssigkeit, welche bei  $105^\circ$  siedet, nach der Formel  $C_2H_2ClO$  zusammengesetzt ist und bei weiterer Einwirkung von Chlor in eine andere verwandelt zu werden scheint, worin der Wasserstoff gänzlich durch Chlor vertreten ist. Diese Verbindungen bilden und zerlegen sich zuweilen unter heftiger Explosion und Zertrümmerung des Apparates.

Wird in Holzgeist bei gewöhnlichem Tageslicht Chlorgas geleitet, so wird dieses unter Wärmeentwicklung und Entzündung absorbiert, wobei mitunter gefährliche Explosionen eintreten. Im Dunkeln läßt sich die Sättigung des Holzgeistes mit Chlor ohne alle Gefahr unternehmen; wird dabei die Flüssigkeit gegen das Ende hin zur Entfernung der gebildeten Salzsäure erhitzt, so findet man beim Erkalten zwei verschiedene

Flüssigkeiten, eine wässerige, an Salzsäure reiche, und eine schwere öartige Flüssigkeit von heissem Geschmack, welche nach Kane aus 21,94 Kohlenstoff, 1,34 Wasserstoff, 10,82 Sauerstoff und 66,0 Chlor besteht und bei der Einwirkung von Alkalien in ein neues öartiges Produkt und in Ameisensäure zerlegt zu werden scheint.

Wird eine Mischung von Holzgeist, Salzsäure und Braunstein der Destillation unterworfen, so erhält man nach Aimé eine gelbliche öartige Flüssigkeit, die in Berührung mit Wasser farblos wird und Chlor methyläther benannt worden ist.

Bei fortdauernder Einwirkung von Chlorgas auf geschmolzenes oxalsaures Methyloryd bildet sich eine gelbe rauchende Flüssigkeit, die bei gelinder Wärme farblos wird und bei der Destillation mehrere flüchtige Produkte giebt, von denen das zuerst Uebergehende von Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure, ein anderes unter Entwicklung von Kohlenorydgas und Abscheidung von Oxalsäure aufgenommen wird; von dem letzteren nimmt Malaguti an, daß es nach der Formel  $C_2O_3 + C_2Cl_2$  zusammengesetzt sei, wo dann das Auftreten von Kohlenorydgas bei der Einwirkung von Wasser leicht erklärlich wird.

Bei der Einwirkung von Chlor auf essigsaures Methyloryd entsteht nach Malaguti ein Körper, welcher der Zusammensetzung, den Eigenschaften und dem Verhalten nach ganz identisch ist mit demjenigen, der sich bei der Einwirkung des Chlors auf ameisensaures Methyloryd bildet. Wird hingegen das essigsaure Methyloryd der Einwirkung des Chlors bei steigender Erwärmung unterworfen, so bildet sich essigsaures Chlorformyloryd; dieses stellt im reinen Zustand eine farblose, öartige Flüssigkeit von 1,25 spec. Gewicht dar, siedet zwischen 145 bis 148°, wobei es sich schwärzt, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, hat einen stechenden Essiggeruch und einen süßlichen, hintennach knoblauchartigen Geschmack, zerfällt bei der Berührung mit Wasser langsam in Essigsäure, Ameisensäure und Salzsäure und mit Alkalien schnell in essigsaures und ameisensaures Alkali und Chlorformyloryd und ist der Formel  $C_6H_4O_4Cl$  entsprechend zusammengesetzt.

Wenn Chlorgas durch benzoësaures Methyloryd geleitet wird, so bildet sich neben Salzsäure und Methylchlorür ein öartiges Liquidum, das bei der Destillation in einer Wärme von 195° eine Flüssigkeit liefert, welche größtentheils aus reinem Benzoylchlorür besteht. Im Rückstand der Destillation findet sich Benzoesäure, benzoësaures Methyloryd und benzoësaures Chlorformyloryd, welches bei der Einwirkung von Kali Chlorkalium, benzoësaures und ameisensaures Kali giebt.

Das Formylbromid, auch Bromoform oder Bromätherid benannt, wird wie das Formylchlorid mit Anwendung von unterbromigsaurem Kalk dargestellt, ist weniger flüchtig als dieses, von 2,10 spec. Gewicht, und zerlegt sich leichter bei der Einwirkung der Alkalien. In den übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung ( $= C_2HBr_3$ ) entspricht es dem Chlorid.

Das Formyljodid, auch Jodoform oder Jodätherid benannt, wurde von Serullas entdeckt und zuerst als Jodkohlenwasserstoff, später als Jodkohlenstoff beschrieben, von Dumas aber erst die wahre chemische Constitution ermittelt und der Formel  $C_2HJ_3$  entsprechend zusammengesetzt gefunden. Man erhält es auf die Weise, daß man zu einer gesättigten Auflösung von Jod

in Weingeist so lange eine weingeistige Kalilösung setzt, bis die Jodlösung farblos geworden ist, wobei aber ein Ueberschuß von Kali sorgfältig vermieden werden muß, und dann in gelinder Wärme verdampft, wobei sich in dem Maße, als der Weingeist verdunstet, das Formyljodid in Krystallen abscheidet, die durch Waschen mit Wasser von dem gebildeten Jodkalium befreit werden. Es bildet gelbe, glänzende Blätter, ist bei 100° sublimirbar, zerfällt bei 120° in Kohle, Jod und Jodwasserstoffsäure, hat einen schwachen, unangenehmen, anhaltenden Safrangeruch, ist in Weingeist, Holzgeist und Aether löslich und wird durch eine weingeistige Kalilösung sehr leicht in Ameisensaures Kali und Jodkalium und durch Chlor in der Wärme in Formylchlorid und Jodchlorid verwandelt. Bei der Destillation mit Phosphorchlorid erhält man eine dunkelrothe, Chlor, Jod und Formyl enthaltende Flüssigkeit von 1,96 spec. Gewicht und eine ähnliche Zersetzung tritt bei der Destillation mit Quecksilberchlorid ein.

Beim längeren Stehen einer Mischung aus Jod, Salpetersäure und Holzgeist entstehen nach Limé gelbe, nicht weiter untersuchte Krystalle.

Das Formylsulfid =  $C_2HS$  (Boucharbat) wird bei der Destillation des Formyljodides mit der dreifachen Menge Zinnober erhalten und bildet eine orangegelbe, blartige Flüssigkeit, welche schwerer als Schwefelsäure ist, sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether löst, und mit Kalihydrat Ameisensaures Kali und Schwefelkalium giebt.

Das Cyanformyl soll nach Bonnet durch Destillation von Weingeist über Chloralkali und Berlinerblau oder Cyanquecksilber erhalten werden, ist tropfbar-flüssig, farblos, ziemlich flüchtig, nicht brennbar, von starkem Geruch nach Blausäure und Tabacksrauch, in Wasser, Weingeist und Aether löslich und durch Alkalien nur schwierig zersetzbar. — Wird durch eine Auflösung von Cyanquecksilber in Holzgeist Chlorgas geleitet, so bildet sich nach Limé eine ölartige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser, aber sonst noch nicht weiter untersucht ist.

#### Anhang.

Liebig erhielt bei der Untersuchung eines rohen Holzgeistes aus Wattwyl eine farblose Flüssigkeit von 0,864 spec. Gewicht und 60° Siedepunkt; sie brannte mit wenig leuchtender, blauer Flamme, besaß einen durchdringenden, ätherartigen Geruch und pfefferartigen Geschmack, ließ sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen und löste eben so Chlorcalcium zu einem syrupartigen Liquidum auf, aus dem sie leicht durch Destillation im Wasserbad wieder geschieden werden konnte. Nach den Analysen von Liebig, Kane und Gmelin kann die Zusammensetzung dieses Holzgeistes, welcher Lignon oder Xylit benannt worden ist, entweder durch die Formel  $C_8H_9O_4$  oder, und wahrscheinlich richtiger, durch die Formel  $C_8H_{10}O_4$  ausgedrückt werden. Im letzteren Falle ließ er sich als eine Verbindung von 2 Aequiv. Methyloxyd =  $2 C_2H_3O$ , mit 1 Aequiv. Aldehyd =  $C_4H_7O_2$  betrachten, für welche Ansicht der Umstand spricht, daß der rohe Holzgeist Aldehyd enthält, wie von Scanzan dargezogen und von Liebig, Kane und Gregory bestätigt worden ist, und daß dieser Holzgeist bei der Einwirkung von Alkali eine dicke braune Masse bildet, deren Auflösung in Wasser (nach der Entfernung des freien Holzgeistes durch Destillation) durch Säuren ähnlich gefällt wird, wie die Auflösung des Aldehydharzes in Alkalien.

Gmelin fand in dem Pariser Holzgeist auch Essiggeist und Schweizer in dem in der Schweiz vorkommenden neben Methylorydhydrat und essigsaurem Methyloryd einen dritten flüssigen Körper, den Xylit, welchen er auf die Weise erhielt, daß er den im Handel vorkommenden farblosen Holzgeist mit Chlorcalcium sättigte, das Gemische nach 24 Stunden der Destillation im Wasserbad unterwarf und das aus Xylit und Mesit bestehende Destillat für sich im Wasserbad rectificirte; das zuerst Uebergehende wird so lange aufgesammelt, bis eine Probe bei Zusatz von Wasser trübe wird; es ist der Xylit, vermischt mit wenig Mesit; das später Uebergehende ist Mesit, vermischt mit wenig Xylit. Das an Xylit reiche Destillat wird mit gepulvertem Chlorcalcium, mit welchem der Xylit eine feste Verbindung eingeht, gesättigt, dann auf ein Filter gebracht und nach dem Abfließen der Flüssigkeit der feste Rückstand im Wasserbad der Destillation unterworfen, wo reiner Xylit austritt. Dieser stellt eine farblose Flüssigkeit von 0,816 spec. Gewicht dar, siedet bei  $61,5^{\circ}$ , hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 2,177, brennt mit leuchtender Flamme, hat einen angenehmen ätherischen Geruch und einen brennenden Geschmack und läßt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Weingeist und Aether mischen; nach Schweizer ist er der Formel  $C_{12}H_{12}O_5$  entsprechend zusammengesetzt. Wird der wasserfreie Xylit in kleinen Portionen mit Kalihydrat versetzt, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit mit weißen, silberglänzenden Blättchen erfüllt ist, die bei Abschluß der Luft mit Xylit gewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, das Kalisalz einer neuen Säure, der Xylitsäure =  $C_{15}H_{15}O_7$ , darstellen; werden die Elemente dieser Säure von dem doppelten Aequiv. Xylit abgezogen, so bleiben 3 Aequiv. Methyloryd =  $3 C_2H_3O$  übrig, welche sich nach Schweizer mit dem Wasser des Kalihydrates zu Methylorydhydrat verbinden. Wird der Xylit mit wässrigem Kali destillirt, so geht nach Schweizer ebenfalls Methylorydhydrat über, aber es hinterbleibt essigsaures Kali. Wirkt mehr Kalihydrat auf Xylit, als zur Bildung des essigsauren Kali erforderlich ist, so scheidet sich bei Zusatz von Wasser ein dunkelbraunes Del ab, welches Mesit und drei neue Produkte, Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz enthält; durch Kalium entstehen dieselben Produkte, zugleich wird auch essigsaures Kali gebildet. — Die Xylitnaphtha erhält man, wenn der mit Kali übersättigte Xylit längere Zeit stehen bleibt, dann mit Wasser vermischt und die abgeschiedene ölige Flüssigkeit der Destillation unterworfen wird, wo bis zu  $80^{\circ}$  Mesit, dann aber zwischen  $100$  bis  $120^{\circ}$  die Xylitnaphtha übergeht, welche mit etwas Mesit und Xylitöl verunreinigt ist und durch wiederholte Rectificationen, bis der Siedpunkt constant ist, gereinigt wird. Sie ist dann leicht flüchtig, farblos, leichter als Wasser, siedet bei  $110^{\circ}$ , brennt mit leuchtender, rußender Flamme, hat Pfefferminzgeruch und einen brennenden Geschmack, mischt sich mit Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether, nicht mit Wasser und ist der Formel  $C_{12}H_{12}O_3$  entsprechend zusammengesetzt; durch Kalihydrat wird sie in eine schwarze Masse verwandelt, aus welcher Wasser ein braunes Del abscheidet; die wässrige Flüssigkeit giebt bei der Destillation mit Schwefelsäure Holzgeist. — Das Xylitöl destillirt aus dem durch Kalihydrat erzeugten und mit Wasser abgeschiedenen Del bei  $200^{\circ}$  über und wird durch wiederholte Rectificationen bei dieser Temperatur gereinigt. Es ist farblos, leichter als Wasser, brennt mit leuchtender, rußender Flamme, hat einen eigenthümlichen Geruch und einen bitteren und brennenden Geschmack, mischt sich mit Weingeist und Aether und ist

der Formel  $C_{12}H_{20}O$  entsprechend zusammengesetzt. — Das Xylitharz bleibt im Rückstand von der Destillation der Xylitnaphtha und des Xylitöles, ist rothbraun, bei 15 bis 20° weich und zähe, in der Kälte spröde, unter 100° schmelzbar, schwerer als Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Xylit, nicht in Wasser, durch Bleisalze nicht fällbar und nach der Formel  $C_8H_8O$  zusammengesetzt. — Der Xylit wird durch Vermischung mit Schwefelsäurehydrat braun und dick und giebt bei der Destillation außer schwefeliger Säure mehrere Zerlegungsprodukte, nämlich Mesit, Mesiten, Methol, oxalsaures Methyloryd, schwefelsaures Methyloryd und Essigsäure; wird er mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so gehen Ameisensäure und Aldehyd über. Das Mesiten erhält man, wenn gleiche Theile etwas Wasser enthaltender Xylit und Schwefelsäurehydrat der Destillation unterworfen werden; sobald sich das Destillat in zwei Schichten trennt, wird die Vorlage gewechselt und aus dem folgenden Destillat das Mesiten durch Sättigen mit Chlorcalcium abgeschieden; es bildet eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit von 0,805 spec. Gewicht, siedet bei 63°, hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 2,873, brennt mit ruhender Flamme, löst sich in 3 Theilen Wasser und ist nach der Formel  $C_6H_6O_3$  zusammengesetzt. Das Methol macht den größeren Theil der oberen Schicht des Destillates von Xylit und Schwefelsäure aus und wird von dem es begleitenden Mesiten, schwefelsaurem Methyloryd und der schwefeligen Säure durch Behandlung mit Kalilauge und öftere Rectificationen geschieden und durch Destillation über gebrannten Kalk gereinigt; es ist farblos, leichtflüchtig, leichter als Wasser, siedet bei 175°, hat einen dem Terpenhinöl ähnlichen Geruch, erleidet an der Luft keine Veränderung und ist nach der Formel  $C_8H_8$  zusammengesetzt; durch Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure wird es schwarz und dann bei Zusatz von Wasser in drei Schichten geschieden, von denen die untere bei der Sättigung mit Kalk ein Salz giebt, dessen Säure nach der Formel  $C_{12}H_{20}S_2O_6$  zusammengesetzt ist. — Schweizer betrachtet den Xylit als eine Verbindung von einer eigenthümlichen Säure mit 2 Aequiv. Methyloryd, nämlich als  $C_8H_6O_3 + 2 C_2H_3O$ ; diese Säure hat demnach auf dieselbe Menge Sauerstoff doppelt so viel Kohlenstoff und Wasserstoff, als die Essigsäure.

Der Mesit, wie ihn Schweizer durch Destillation des mit Chlorcalcium gesättigten Holzgeistes und Rectification des Destillates erhielt, wurde durch Waschen mit Wasser von dem Xylit und durch Rectification über Chlorcalcium vom Wasser befreit; er ist farblos, leichter als Wasser, siedet über 70°, brennt mit leuchtender Flamme, hat einen sehr angenehmen Geruch und brennenden Geschmack und ist nach Schweizer wie der Essiggeist zusammengesetzt; er betrachtet ihn als eine Verbindung von dem hypothetischen Acetyloxyd mit Methyloryd,  $C_4H_3O + C_2H_3O = C_6H_6O_2$ ; durch Kalihydrat scheidet sich ein Kalisalz aus, welches bei der Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure giebt; durch Schwefelsäure wird er dem Holzgeist ähnlich verändert. — Auf der von Reichenbach aus den flüchtigsten Produkten des Laubholztheeres dargestellte Mesit ist nach den Untersuchungen Strecker's nicht mit dem essigsauren Methyloryd identisch, wie Berzelius behauptete, und selbst das von diesem aus rohem Holzgeist dargestellte essigsaure Methyloryd ist nach Strecker eine Mischung von diesem mit einem andern Körper, welcher nach der Formel  $C_{26}H_{25}O_{15}$  zusammengesetzt ist und bei der Einwirkung von Kalk in 3 Aequiv. Essigsäure und einen flüchtigen Körper  $= C_{12}H_{16}O_6$  zerfällt.

Mit dem Namen Eblanin oder Pyrورانthin wird der zuerst von Pasch beobachtete, dann von Scanlan beschriebene und von Gregory genauer untersuchte gelbe Farbstoff des rohen Holzgeistes bezeichnet. Man erhält es nach Gregory aus dem Niederschlag, welchen man bei der Reinigung des Holzgeistes mit Kalk erhält, durch Zersetzung desselben mit Salzsäure, Auflösen in kochendem Weingeist, Verdunsten und öfteres Umkrystallisiren rein. Es krystallisirt in langen, gelben Nadeln, schmilzt bei 144°, ist aber schon bei 134° flüchtig, erstarrt beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse, ist geruchlos, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Essigsäure, wenig in den Alkalien, wird von Schwefelsäure und Salzsäure mit Purpurfarbe gelöst, in diesen Lösungen aber bald verändert, giebt mit Salpetersäure eine saure, stickstoffhaltige, detonirende Verbindung, mit rauchender auch Drallsäure, wird durch Chlor in der Wärme unter Entwicklung von Salzsäure braun gefärbt und ist nach der von Gregory und Abjohn gemeinschaftlich angestellten Analyse der Formel  $C_{21}H_9O_4$  entsprechend zusammengesetzt.

### Kreosotum.

Kreosot, fleischerhaltendes oder mumificirendes Princip.  
Pharm. saxon. et badens., Codex medicament. hamburg.

Allgemeines. Das Kreosot bildet sich neben Holzgeist, Essigsäure, Paraffin, Eupion, Picamar u. s. w. bei der trocknen Destillation des Holzes und der meisten übrigen organischen Substanzen und findet sich theils in der wässerigen Flüssigkeit, theils in dem empyreumatischen Oele. — Die bei der trocknen Destillation sich bildende wässerige Flüssigkeit, sowie auch der bei unvollkommener Verbrennung des Holzes sich entwickelnde Rauch werden seit den ältesten Zeiten benutzt, um Fleisch vor der Fäulniß zu schützen und es haltbar zu machen, und die alten Aegypter bedienten sich der wässerigen Flüssigkeit, welche bei der trocknen Destillation von Hölzern mit angenehm riechenden Harzen erhalten wird, also des rohen Holzessigs, um ihre Leichname gegen die Verwesung zu schützen, sie in sog. Mumien zu verwandeln, die sich bis auf den heutigen Tag erhalten haben. Derjenige Körper aber, welcher die fleischerhaltende Eigenschaft besitzt, blieb unbekannt, bis er in der neueren Zeit von Reichenbach bei der Untersuchung der Produkte der trocknen Destillation nebst mehreren anderen Körpern entdeckt und genau untersucht wurde. Andere Bereitungswesen des Kreosotes wurden von Simon, Calderini, Köne, Hübschmann u. A. vorgeschlagen.

Darstellung. 1) Aus Holzessig. Nach Reichenbach erwärmt man den rohen, d. h. den nicht rectificirten Holzessig bis auf 75° und setzt bei dieser Temperatur so viel zerfallenes Glaubersalz (Natrium sulphuricum dilapsum) hinzu, als sich darin auflöst und bis ein Theil ungelöst bleibt. Das hierbei sich abscheidende braune Oel wird noch warm abgenommen und ein paar Tage an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, wobei sich noch Holzessig und Glaubersalz in Krystallen abscheidet. Das hiervon getrennte Oel wird aufs Neue erwärmt und so lange mit kohlensaurem Kali unter Umschütteln vermischt, als noch Aufbrausen eintritt, worauf man es erkalten und ablagern läßt. Das von der alkalischen Flüssigkeit abgegoßene Oel wird mit Wasser der Destillation

unterworfen, wobei man Acht haben muß, daß das Destillat durch das stoßweise Sieden und durch das Verkohlen der an den Retortenwänden befindlichen braunen Masse nicht verunreinigt wird. Das blaßgelbe Del wird von dem gleichzeitig übergegangenen Wasser getrennt, mit verdünnter wässeriger Phosphorsäure einige Minuten geschüttelt, dann von der sauren Flüssigkeit geschieden, nochmals mit neuer verdünnter Phosphorsäure geschüttelt, hierauf mit Wasser so lange gewaschen, bis es nicht mehr sauer reagirt, dann mit seinem gleichen Gewicht sehr verdünnter Phosphorsäure geschüttelt und nun in einer Retorte über der sauren Flüssigkeit mit der Vorsicht destillirt, daß das übergegangene Wasser von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen wird. Das übergegangene, fast farblose Del wird von der wässerigen Flüssigkeit geschieden und bei gewöhnlicher Temperatur in Kalilauge von 1,12 spec. Gewicht aufgelöst, wobei sich etwas Cupion abscheidet, welches abgenommen werden muß. Die alkalische Lösung des Deles wird in einem offenen Gefäße rasch bis zum Sieden erhitzt und dieses kurze Zeit fortgesetzt, bis jene schwarzbraun geworden ist. Die dunkle alkalische Lösung wird nach dem Abkühlen mit heißer verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis sich das Del vollständig abgeschieden hat, dieses noch heiß von der salzigen Flüssigkeit entfernt und in einer Retorte (die nur halb so weit, als ihr Inhalt reicht, mit Sand umgeben ist) der Destillation unterworfen, bis ein brauner nicht trockener Rückstand bleibt. Das übergegangene farblose Del wird nun noch so oft in Kalilauge gelöst, erhitzt, mit Schwefelsäure abgeschieden und rectificirt, bis die alkalische Lösung beim Erhitzen nicht mehr braun, sondern nur blaßröthlich wird. Das so weit gereinigte ölige Destillat wird mit so viel concentrirter Kalilauge vermischt, bis eine deutliche alkalische Reaction eintritt, und dann so weit abdestillirt, als noch eine wasserhelle Flüssigkeit übergeht und bis ungefähr das 4 bis 5fache der angewandten Kalilauge im Rückstand bleibt. Das ölige Destillat wird nun einige Tage der Luft ausgesetzt und dann, wenn es sich hierbei nicht mehr färbt, über der Flamme einer Weingeistlampe rectificirt, wobei man die oberen und Seitenwände der Retorte mit trockenen Tuchlappen umwickelt; im Anfang, so lange der Retorteninhalt noch wasserhaltig ist, findet ein heftiges Stoßen statt; hört dieses auf, so wird die Vorlage gewechselt und das Nachfolgende als reines Kreosot aufgesammelt, wobei man sich jedoch sehr hüten muß, daß das Destillat nicht durch Zerlegung des an den Wänden der Retorte sich setzenden braunen Rückstandes von Neuem verunreinigt wird. — 2) Aus Holztheer. Nach Reichensbach eignet sich hierzu besonders der Buchenholztheer, den man in einer Retorte oder besser in einer ungenieteten kupfernen Blase so weit abdestillirt, bis der Rückstand die Consistenz des gewöhnlichen Schusterpeches angenommen hat, ohne aber aufzublähen oder gar zu verkohlen, in welchem Falle von Neuem rectificirt werden muß. Bei vorsichtiger Destillation erhält man 3 Schichten, von welchen die untere auf Kreosot bearbeitet wird; haben sich aber die Dele vermischt, so unterwirft man sie einer neuen Destillation, entfernt das zuerst Uebergehende so lange, als es noch auf Wasser schwimmt, und erhitzt dann rascher, bis weiße Nebel übergehen, bei welchem Zeitpunkt Paraffin auftritt und die Destillation unterbrochen wird. Das in Wasser untergesunkene ölige Destillat wird wie das Del aus dem Holzessig mit kohlensaurem Kali behandelt und vorsichtig rectificirt, wobei die ersten auf dem Wasser schwimmenden Antheile entfernt werden. Das schwerere Destillat wird zu wiederholten Malen mit phosphorsäurehaltigem Wasser

und Kalilauge behandelt, mit Schwefelsäure abgeschieden und destillirt, bis sich das Del nicht mehr an der Luft färbt, dann unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln rectificirt und das beim ruhigen Sieden erhaltene Destillat als reines Kreosot gesammelt. Die Pharm. badens. enthält im Wesentlichen dieselbe Vorschrift, nur daß das Waschen mit phosphorsäurehaltigem Wasser beseitigt ist, dagegen die Lösung des Kreosotes in Kalilauge, sobald sie sich nicht mehr beim Erhitzen an der Luft bräunt, nicht mehr mit Schwefelsäure, sondern mit Phosphorsäure zerlegt und das abgeschiedene Del nach dem Waschen mit Wasser rectificirt werden soll.

Nach Simon wird das durch Destillation von Holztheer in einer kupfernen Blase erhaltene schwere ölige Destillat in Kalilauge von 1,12 spec. Gewicht gelöst, das sich hierbei abscheidende Eupion abgenommen, die alkalische Lösung mit  $1\frac{1}{4}$  ihres Volumens Wasser vermischt der Destillation unterworfen, das übergehende Wasser von Zeit zu Zeit zurückgegossen, so lange noch Eupion übergeht und, wenn dieses sämmtlich übergegangen, in die Blase so viel Schwefelsäure gegeben, daß genau  $\frac{1}{3}$  des Alkalis gesättigt wird; nun wird die Destillation fortgesetzt, wo anfangs mit etwas Eupion verunreinigtes, dann aber so reines Kreosot übergeht, daß dasselbe mit Kalilauge und Wasser nicht mehr milchig wird. Das in der Blase zurückbleibende schwefelsaure Kreosot-Kali wird mit überschüssiger Schwefelsäure vermischt und so lange destillirt, bis kein Kreosot mehr übergeht, welches mit dem übergegangenen Wasser nochmals oder so oft rectificirt wird, bis es sich an der Luft nach einiger Zeit nicht mehr roth färbt; von dem Wasser wird es dann durch Destillation in einer Glasretorte befreit und, so bald alles Wasser übergegangen ist, die Vorlage gewechselt und das nachfolgende als reines Kreosot gesammelt. — Nach Röne erhält man aus dem Theer von Torf mehr Kreosot, als aus dem von Fichtenholz, das Destillat von jenem enthält aber mehr Naphthalin, welches beim Erkalten auskrystallisirt und abgepreßt wird; durch Erwärmen des Naphthalins mit Holzessig bis zum Schmelzen wird noch mehr Kreosot ausgezogen und dieses durch Sättigen mit kohlen-saurem Kali abgeschieden, das abgesonderte Del mit  $\frac{1}{20}$  Phosphorsäure und dann mit Wasser geschüttelt und endlich nach Reichenbach's Methode verfahren. — Nach Calderini giebt mit Kalkerde vermischter Theer bei der Destillation mehr Kreosot.

Aus Steinkohlentheer und rohem brenzlichen Thieröl (*Oleum animale foetidum*) wird nach Reichenbach auf gleiche Weise Kreosot gewonnen, nur muß das aus ersterem durch Abkühlung von Naphthalin befreit werden, und das aus dem Thieröl wird nicht mit kohlen-saurem Kali behandelt, muß aber mit großer Sorgfalt von dem vorhandenen Ammoniak befreit werden. Die Pharm. saxon. und Codex medicament. hamb. gestatten, das Kreosot aus Fabriken zu beziehen.

Erklärung. Das Kreosot ist im Holzessig gelöst und wird daraus durch die Sättigung mit Glaubersalz oder irgend einem anderen Salz in Vermischung mit Essigsäure, Eupion, Paraffin, Fettsäuren, Blausäure, Ammoniak, Picamar, mehreren anderen Stoffen und einem leicht oxydablen, halb verharzten Körper, der die Ursache der braunen Farbe und insbesondere schwer zu entfernen ist, abgeschieden. Durch Behandlung des abgeschiedenen Deles mit kohlen-saurem Kali wird die Essigsäure und durch die nachfolgende Destillation das Paraffin und der größte Theil des oxydablen Stoffes und des Picamars als ein brauner harziger

Rückstand abgeschieden. Bei der Behandlung des flüchtigen Destillates mit Phosphorsäure und Wasser wird das Ammoniak gebunden und bei der nachfolgenden Destillation noch mehr der minder flüchtigen Substanzen abgeschieden. Die Kalilauge nimmt das Kreosot aus dem flüchtigen Destillat auf und läßt den größten Theil des Cupions ungelöst; durch das Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit wird der letzte Rückhalt des leicht oxydblen Stoffes verharzt und verkohlt; die Reinigung hiervon und von dem Cupion ist aber sehr schwierig, da diese Substanzen sehr innig mit dem Kreosot verbunden sind und bei zu langer Erhitzung der alkalischen Lösung ein Theil des Kreosots zerstört, also nur durch wiederholte Behandlung mit Kalilauge, Erhitzung, Zerlegung durch Schwefelsäure und Destillation, wobei anfangs das Cupion übergeht, die Reinigung möglich wird.

Eigenschaften. Das Kreosot stellt im reinen, wasserfreien Zustand eine farblos durchsichtige, ölarartige, aber doch ziemlich dünne Flüssigkeit von 1,037 spec. Gewicht dar, welche bei  $-27^{\circ}$  noch flüchtig ist, das Licht sehr stark bricht und ein Nichtleiter der Electricität ist; es ist flüchtig, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, verursacht auf Papier getropft einen in kurzer Zeit verschwindenden Delfleck, siedet bei  $205^{\circ}$  und destillirt in verschlossenen Gefäßen unverändert über, wird beim Erhitzen an der Luft langsam rosenroth, erleidet beim Kochen mit Braunstein oder Mennige keine Veränderung, hat einen durchdringend unangenehmen, jedoch nicht stinkenden, in der Ferne geräucherem Fleisch oder Bibergeil ähnlichen Geruch, der an damit in Berührung gewesenen Gegenständen lange haftet, und einen höchst brennend ägenden, hintennach süßlichen Geschmack, und bildet auf der Haut einen weißen Fleck, der sich bald ablöst, ohne Entzündung zu erregen; an zarten Theilen, von der Epidermis entblößten Stellen, den Augen u. s. f. erregt es aber heftigen Schmerz, wirkt innerlich sehr giftig und ist neutral. Es läßt sich nicht in Masse entzünden, brennt aber am Docht, oder bei der Erhitzung, bis über den Siedepunkt, an der Luft mit heller, stark ruhender Flamme; beim Leiten durch eine glühende Röhre zerfällt es in Kohle, Naphthalin, eine fettige Substanz und brennbare Gasarten. Das Kreosot löst sich wenig in Wasser (s. unten), in allen Verhältnissen in Weingeist, Aether, Essigäther, Steinöl, Cupion und Schwefelkohlenstoff und nimmt Paraffin in geringer Menge, Naphthalin sehr reichlich, Bernstein und Asphalt nur theilweise, fette und ätherische Oele, Camphor, die meisten Harze, Balsame und alle Pflanzenalkaloide sehr leicht, auch Salicin und Menispermis und in der Wärme Indigblau und mehrere andere Farbstoffe auf (über das Verhalten des Kreosots gegen organische Stoffe und mehrere Reagentien s. unter Kreosotwasser). Das Kreosot besteht nach Liebig aus 75,56 Th. Kohlenstoff, 7,78 Th. Wasserstoff und 16,66 Th. Sauerstoff, wonach sich die empirische Formel  $C_{22}H_{15}O_4$  berechnen läßt. Es verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen; es löst  $\frac{1}{30}$  Phosphorsäure von 1,135 spec. Gewicht und  $\frac{1}{10}$  Citronensäure auf, während die Phosphorsäure  $\frac{1}{50}$  und die Citronensäure  $\frac{1}{20}$  Kreosot aufnimmt; auf ähnliche Weise verhalten sich Weinsäure, Traubensäure, Drallsäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure; die Fettsäuren werden in reichlicher Menge und Kohlenstoff-säure in der Wärme in jedem Verhältniß zu einer beim Erkalten klar bleibenden Flüssigkeit gelöst; auch Borsäure wird in der Wärme reichlich von Kreosot gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus; Salzsäure wird nur in geringer, Jodwasserstoffsäure in größerer Menge gelöst; Essigsäure im concentrirten Zustand und Kreosot lösen sich gegenseitig in

jedem Verhältniß auf und selbst verdünnte Essigsäure löst reichliche Mengen, woraus leicht lösliche Salze den größten Theil des Kreosots abscheiden, während ein anderer Theil mit der Essigsäure verbunden bleibt und nur durch ein Alkali abgeschieden werden kann. Geschmolzenes Natrium löst sich unter starker Erwärmung in Kreosot auf, wobei es sein Hydratwasser entläßt; es bildet sich eine dickflüssige, ölarartige Verbindung, aus welcher nach einiger Zeit das Kreosot-Natrium in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, welche sehr leicht zerfließlich und in Wasser löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und von der Mutterlauge abscheiden, beim Erkalten erstarren und beim Erhitzen in der wässerigen Lösung in verschlossenen Gefäßen überdestillirendes Kreosot und Wasser geben, beim Erhitzen an der Luft aber sich schnell röthen oder bräunen und zersezt werden; Kreosot-Natron verhält sich dem vorigen analog; Kreosot-Kalk und Baryt stellen schmierige, seifenartige, an der Luft trocken und pulverig werdende, schwerlösliche Verbindungen dar, die sich wahrscheinlich zur einfachsten Darstellung des Kreosots eignen; Ammoniak löst sehr leicht das Kreosot zu einer an der Luft roth werdenden und ziemlich schwierig trennbaren Verbindung; Kupferoxyd löst sich in erwärmtem Kreosot mit brauner Farbe. Die concentrirte Lösung des Kreosots in Kali giebt bei der vorsichtigen Neutralisation mit Schwefelsäure schwefelsaures Kreosot-Kali in perlmutterglänzenden Blättchen; Kreosot-Chlorcalcium ist eine sehr innige Verbindung, die beim Erhitzen nicht zersezt wird; die essigsauren Salze von Kali, Natron, Zinkoxyd und Bleioxyd lösen sich in beträchtlicher Menge beim Erwärmen in Kreosot und krystallisiren damit beim Erkalten heraus. Grünspan wird durch Kreosot in der Wärme zerlegt, indem dieses anfangs die Essigsäure auszieht und später das Kupferoxyd, bei Ueberschuß von Grünspan aber nur die Essigsäure aufnimmt. Essigsaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden in der Wärme durch Kreosot zerlegt und die Dryde reducirt; salpetersaures Silberoxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge gelöst, in der Hitze das Dryd aber reducirt. Durch Salpetersäure wird das Kreosot mit großer Heftigkeit und durch die concentrirte Säure unter Explosion zersezt. Chlor wird von Kreosot absorbirt und dieses unter Bildung von Salzsäure und Harz rothgelb gefärbt; Brom wirkt ebenfalls sehr heftig darauf ein und Jod löst sich reichlich zu einer braunrothen Flüssigkeit. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Kreosot bei gewöhnlicher Temperatur erst rosenroth, dann purpurroth, zuletzt schwarzroth und beim Erhitzen unter Entwicklung schwefeliger Säure schwarz; verdünnte Schwefelsäure, sowie auch Salzsäure wirken nicht verändernd. Kalium oder Natrium entwickelt in Kreosot viel Gas, verwandelt sich zum Theil in Dryd, welches sich löst, und das Kreosot wird, besonders beim Erhitzen, dick und zähe, färbt sich aber nur bei Luftzutritt braun; die zähe Masse wirkt nicht mehr merklich auf das Metall ein und giebt bei der Destillation den größten Theil des Kreosotes unverändert, während sich der zersezte Theil verkohlt.

Prüfung. Das Kreosot muß die angeführten Eigenschaften besitzen und darf weder sauer noch basisch reagiren; einen Gehalt an Cypion oder Paraffin erkennt man daran, daß man es in concentrirter Natriumkalilauge auflöst und dann mit Wasser verdünnt, wodurch sich die Flüssigkeit nicht trüben darf; ein Kreosot, welches reich an Cypion ist, wirkt nur wenig auf die Haut, und ein Picamar enthaltendes giebt sich durch den bitteren Geschmack und dadurch zu erkennen, daß es mit verdünnter Kalilauge in der Kälte

Krystalle bildet. Die Gegenwart des leicht oxydbilen Stoffes giebt sich durch die Bräunung zu erkennen, welche das Kreosot bei der Einwirkung der Luft, noch schneller aber bei Gegenwart von Alkali erleidet; auch verursacht es in der concentrirten wässerigen Lösung durch schwefelsaure Eisenoxydauflösung einen schwarzen Niederschlag, während reines Kreosot einen rothbraunen giebt. Das Ammoniak wird in der wässerigen Lösung des Kreosots an dem durch Bleizucker hervorgebrachten Niederschlag (s. unter Kreosotwasser) erkannt.

**Anwendung.** Das Kreosot wird in seiner wässerigen, weingeistigen oder öligen Lösung als ein antiseptisches, styptisches, reizendes, entzündendes Mittel innerlich bei Lungen- und Bluthungen, namentlich bei Lungen-, Magen-, Darm- und Gebärmutterblutungen, Rheuma und Gicht und Harnruhr, auch gegen asthenisches Erbrechen bei der erotischen Cholera und gegen den Bandwurm, aber insbesondere äußerlich in den verschiedenartigsten Formen gegen Blutungen, Geschwüre, Gebärmutterkrebs, Stomatit, Desfubitus, bössartige schwarze Pocken, chronische Hautauschläge, Schleimhautgeschwüre, Augenlidentzündung, Hornhautflecken, Zahnweh, Hühneraugen u. s. w. angewendet. Von Marx ist vorgeschlagen worden, das reine Kreosot wegen seiner großen farbenzerstreuenden Kraft in hohlen Linsen zu achromatischen Fernröhren zu benutzen. — Kreosothaltige Mittel sind: Aqua Kreosoli, Kreosotwasser; Pharm. saxon. et badens., Codex medic. hamb.

Das Kreosot ist in Wasser schwer löslich; nach Reichenbach lösen 100 Theile Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 1,25 Theile, bei der Siedhitze 4,25 Theile Kreosot auf, welches sich beim Erkalten größtentheils wieder abscheidet; es nimmt aber beim Schütteln mit Wasser  $\frac{1}{10}$  von diesem auf. Die wässerige Lösung ist officinell und wird nach der Pharm. saxon. aus 1 Th. Kreosot und 100 Th. Wasser,

„ „ „ badens. „ 1 „ „ „ 96 „ „

„ dem Codex medic. hamb. „ 1 „ „ „ 85 $\frac{1}{3}$  „ „

unter gehörigem Schütteln zusammengemischt und filtrirt. Das Kreosotwasser ist schwach trübe, hat einen starken Rauchgeruch und einen brennenden, hinten nach süßlichen Geschmack, wird nicht von Säuren und Alkalien verändert, nur durch letztere in einigen Tagen gelb röthlich gefärbt und durch die meisten Salze nicht verändert, sondern nur bei der Sättigung damit das Kreosot abgeschieden. Es wird durch Chlor getrübt und ein rothes, schweres Oel abgeschieden; ähnlich verhält sich Bromwasser. Durch Goldlösung wird es schnell geschwärzt und Gold ausgeschieden, durch Platinlösung nach einiger Zeit ein brauner, harziger Niederschlag hervorgebracht, salpetersaures Silber nach einiger Zeit zerlegt und Silber reducirt, essigsaures Silber damit nach einiger Zeit geschwärzt, salpetersaures Quecksilber nach und nach purpurroth, dann schwarzroth gefärbt und Uebermangansäure schnell entfärbt. Bleizucker und Bleisessig bewirken in reinem Kreosotwasser keinen Niederschlag, wohl aber einen weißen, wenn Ammoniak beigemischt oder zugesetzt ist; mit schwefelsaurem Eisenoxyd giebt das Kreosotwasser einen braunrothen Niederschlag, der sich in Weingeist unter Abscheidung von schwefelsaurem Eisenoxydul löst und beim Verdunsten ein rothgelbes Harz hinterläßt; aus schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wird braunes Kupferoxyd niedergeschlagen. Das Kreosotwasser fällt nicht die Keimlösung und verändert auch nicht den thierischen Faserstoff, übt aber die merkwürdigste Eigenschaft gegen frisches Fleisch aus, indem es dieses nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 stündigem Einlegen und Trocknen an der Luft gegen die Fäulniß vollkommen schützt

und es nach und nach ganz die Beschaffenheit von geräuchertem Fleisch annimmt. Auf dieser Eigenschaft beruht auch die blutstillende Eigenschaft des Kreosotwassers bei Wunden, indem es das Eiweiß in denselben coagulirt und das Blut stockend macht, ohne Entzündung oder sonstige üble Nebenzufälle zu erregen. Tote Pflanzentheile werden durch Kreosotwasser ebenfalls vor der Verwesung geschützt. Lebende Thiere, Fische, Insekten oder lebende Pflanzen sterben durch Kreosotwasser, erstere unter heftigen Zuckungen, ab.

*Aqua Binelli, Aqua balsamica arteriarum.*

Unter diesem Namen wird in Italien ein blutstillendes Mittel verkauft, dessen Bereitung geheim gehalten wird. Es ist farblos und wasserhell, von nicht besonders auffallendem, etwas empyreumatischem Geschmack, aber von ziemlich auffallendem empyreumatischem Geruch und scheint nach den vergleichenden Untersuchungen Schweigger-Seidel's bloß eine äußerst schwache Auflösung von Kreosot zu sein. Buchner beschreibt eine ächte, aus Neapel bezogene *Aqua Binelli* als klar, farblos, von aromatisch-brenzlichem Geruch und Geschmack; er glaubt, daß es aus dem Saft verschiedener Kräuter, wie *Hb. Plantaginis, Acetosellae, Hyssopi, Millefolii, Rulae* etc. durch Destillation bis zur beginnenden Verkohlung bereitet werde. Schulz empfiehlt als Surrogat für dieses vor mehreren Jahren in großem Rufe stehende Mittel eine Auflösung von 2 Drachmen *Tarbacksöl* und einigen Tropfen *Dippel'schem Del* in 8 Unzen destillirtem Wasser.

*Aqua empyreumatica.*

Ist ein in Schlessien gebräuchliches Mittel, welches auf die Weise bereitet wird, daß man rohen Holzessig mit überschüssigem Kalk oder Kreide vermischt und alles Flüssige, am besten im Wasserbad, langsam zur Trockne destillirt wird; enthält neben Kreosot und Holzgeist noch andere flüchtige Verkohlungsprodukte.

*Aqua picea, Aqua Picis liquidae s. Thaetae, Infusum Picis liquidae s. Cedriae, Potio picea, Theerwasser.* Pharm. wirt. bavaric. et slesv. hols., Codex medicam. hamburg.

Dieses Präparat wird einfach auf die Weise bereitet, daß man flüssigen Theer längere Zeit mit Wasser schüttelt und digeriren läßt, dann die helle Flüssigkeit abgießt und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt; die angeführten Pharmacopöen geben hierzu folgende Vorschriften

Pharm. wirt.	1 Th.	Pix liquid.	u.	8 Th.	Aqua communis;	2 Tage digerirt,
" bavar.	1 "	" "	" "	6 "	" "	1 "
" slesv. hols.	1 "	" "	" "	12 "	" "	2 "

Codex medicam. hamburg. wie die Pharm. slesv. hols.

Das Theerwasser ist nicht vollkommen hell, besitzt den eigenthümlichen Geruch und Geschmack des Theers und ist eine Auflösung von Kreosot, Picamar, Essigsäure u. s. w. in Wasser; es wird als ein reizendes, schweiß- und harntreibendes, Würmer vertreibendes Mittel angewandt und muß am besten immer frisch bereitet werden.

**Oleum animale aethereum.**

*Oleum animale Dippelii, Oleum pyroanimale depuratum, Oleum Cornu Cervi rectificatum s. destillatum, Oleum volatile animale, Pyroleum Ossium rectificatum; Aetherisches Thieröl, Dippel's thierisches Del.*

Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex medicament. hamburg.

**Vorbemerkung.** Bei der trocknen Destillation von Knochen und anderen thierischen Stoffen geht neben festem und flüssigem kohlenfaurem Ammoniak auch ein dickflüssiger Theer über, welcher unter dem Namen *Oleum animale crudum* oder *foetidum*, *Oleum Cornu Cervi*, *Pyrooleum Ossium*, stinkendes Thieröl, Knochenöl, Hirschhornöl, Thierbrandöl, Franzosenöl aus Knochenkohlenbrennereien in den Handel kommt. Es stellt eine schwarzbraune, dickflüssige, theerartige Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist, einen höchst stinkenden Geruch und einen widerlich scharfen, brenzlich alkalischen Geschmack besitzt, nur in geringer Menge in Wasser, fast gänzlich aber in Weingeist löslich ist und aus einem Gemenge von Eupion, Paraffin, Kreosot, Picamar, Cholesterolin, kohlenfaurem, essigsaurem und blausaurem Ammoniak und anderen Verkohlungsprodukten besteht. Es darf nicht zu alt und zu dickflüssig sein, in welchem Fall es gewöhnlich schon zur Bereitung des ätherischen Thieröles benutzt worden ist, und wird als ein äußerliches Mittel in der Vieharzneikunde und zum Bestreichen junger Bäume benutzt, um dieselben gegen das Anfreissen des Wildes zu schützen.

**Darstellung.** Der flüchtigere Theil des Thieröles wird zum innerlichen Gebrauch benutzt und auf die Weise erhalten, daß man das Thieröl in eine Retorte oder besser in einen Kolben mit Helm giebt, wobei man darauf sieht, daß der Hals und die oberen Wände des Destillirgefäßes nicht damit verunreinigt werden, den Destillirapparat in ein Aschen- oder Sandbad einsetzt, eine Vorlage anlegt und nun bei gelinder Erhitzung den vierten Theil oder so lange abdestillirt, als das übergehende Del nur noch wenig gefärbt ist, worauf man die Vorlage abnimmt und das Destillat mit der vierfachen Menge Wasser in einer neuen Retorte rectificirt, so lange es vollkommen farblos übergeht, dann von dem Wasser geschieden und in kleinen, höchstens  $\frac{1}{2}$  Unze fassenden, vollkommen davon angefüllten und mit Glasstöpseln wohl verschließbaren Gläsern an einem kühlen und dunklen Ort aufbewahrt. (Noch zweckmäßiger ist es, das obige Destillat in Glasfugeln oder weiten Glasröhren, die mit einer lang ausgezogenen und vor dem Löthrohr zugeschmolzenen Spitze versehen sind, aufzubewahren; um es in diese zu bringen, werden sie gelinde erwärmt und dann mit der offenen Spitze in das Del getaucht, welches beim Abkühlen die Stelle der verdrängten Luft einnimmt; zur vollständigen Anfüllung wird dann das aufgesogene Del erhitzt, bis der Dampf heiß aus der Spitze streicht und dann wieder mit dieser in das Del eingetaucht; beim Abkühlen füllt sich dann der weitere Theil des Glasgefäßes vollkommen damit an, worauf die Spitze zugeschmolzen wird.) Diese Destillation des Thieröles und Rectification des übergegangenen Deles mit der vierfachen Menge Wasser ist in der Pharm. boruss., slesv. hols., hannov. und austriac. und dem Codex medicam. hamburg. aufgenommen und als das zweckmäßigste Verfahren zu empfehlen. Nach der Pharm. wirt. soll das rohe Del mit der  $1\frac{1}{2}$ fachen Menge kochendem Wasser angerührt, nach dem Erkalten das abgeschiedene Del destillirt und das Uebergegangene 20 bis 30 Mal aus neuen Retorten rectificirt werden. Die Pharm. bavar. schreibt vor, das erste Destillat mit frisch geglähtem und erkaltetem Kohlenpulver in Kugeln zu formen und diese in einer Retorte bei sehr gelinder Erwärmung so weit zu destilliren, als noch farbloses Del übergeht; die Pharm. Hass. und badens. verordnen, erstere das käufliche Dippel'sche Del, die letztere das durch Destillation des rohen

Deles erhaltene Destillat mit Wasser und Kohlenpulver zu rectificiren. Nach der Pharm. saxon. soll sogleich das erste Destillat des rohen Thieröles, so lange es farblos ist, als Dippel'sches Del aufbewahrt werden. — Da das in dem Handel vorkommende rohe Thieröl häufig durch Destillation von dem flüchtigeren Del geschieden ist, so wird auch (wie nach der Pharm. bavar.) vorgeschlagen, jenes zur Bereitung des legeren in den Apotheken durch Destillation von Knochen und anderen thierischen Stoffen darzustellen. — Nach Unverdorben erhält man nur dann ein reines Del, wenn man das erste Destillat mit  $\frac{1}{8}$  Aetzkali und der sechsfachen Menge Wasser aus einer geräumigen, kupfernen Blase und dann noch einmal mit Schwefelsäure und Wasser rectificirt, auf welche Weise aber ein von dem ursprünglichen, von Dippel eingeführten und in der Pharm. wirt. aufgenommene Verfahren abweichendes Produkt erhalten wird. Das nach Dippel's Vorschrift dargestellte ätherische Thieröl (erhalten durch 20 bis 30 Mal wiederholte Rectification) besteht hauptsächlich aus Cupion mit wenig Picamar und Kapnomor nebst den flüchtigen Ammoniaksalzen, welche legerer in dem nach Unverdorben erhaltenen Präparat fehlen; das nach den übrigen Vorschriften dargestellte ätherische Thieröl enthält auch noch Kreosot und einen leicht oxydablen Stoff, der seine Färbung bei der Einwirkung von Luft bedingt.

Eigenschaften. Das ätherische Thieröl bildet ein wasserklares, sehr dünnflüssiges Del von 0,75 spec. Gewicht, hat einen äußerst durchdringenden, brenzlich-ätherischen Geruch, der nicht so widrig ist, als der des rohen Deles (nach Dippel's Vorschrift bereitet, sogar lieblich) ist, und einen balsamisch scharfen, hintennach kühlend bitteren Geschmack; es reagirt alkalisch, ist sehr flüchtig und leicht entzündlich, wird durch Luftzutritt sehr leicht verändert und erst gelb, dann braun, endlich schwarzbraun und dickflüssig wie das rohe Del, läßt sich aber durch Destillation mit Wasser zum Theil wieder in den früheren farblosen Zustand überführen. Es löst sich in 80 Theilen Wasser und ertheilt demselben Geruch und Geschmack, leicht in Weingeist und Aether, fetten und ätherischen Oelen, nimmt mit Terpenhinöl eine röthliche Farbe an und bildet mit den Alkalien seifenähnliche Verbindungen; durch rauchende Salpetersäure wird es entzündet, durch minder starke verharzt; mit concentrirter Schwefelsäure bildet es unter Erhitzung und Aufwallung eine trübe, wanzenartig riechende, nur wenig Harz absetzende Mischung; durch Digestion mit wässriger Salzsäure wird es reichlich aufgelöst und daraus durch Schwefelsäure und Salpetersäure als eine braune Verbindung wieder abgeschieden.

Anwendung. Das ätherische Thieröl wird als ein ableitendes, schmerzstillendes und schweißtreibendes Mittel innerlich in Tropfen, Mixturen, Pulvern u. s. w. bei nervösen, typhösen Fiebern, Neurosen und gegen Würmer, namentlich gegen Bandwurm, und äußerlich als reizendes Mittel gegen Paralyse der Extremitäten in Einreibungen und Linimenten, sonst aber auch noch als Riechmittel bei schweren Ohnmächten und zu Klystieren bei Darmlähmungen benutzt. Es ist ein Bestandtheil des:

Oleum contra Taeniam Chaberti, Oleum anthelminticum Chaberti, Chabert's Wurmöl, welches nach der ursprünglichen, in der Pharm. saxon. und dem Codex medicam. hamb. aufgenommenen Vorschrift auf die Weise bereitet wird, daß man 1 Th. rohes Thieröl und 3 Th. Terpenhinöl mehrere Tage mit einander digerirt und dann bei sehr gelinder Erhitzung 3 Th. abdestillirt, nach Bunge läßt es sich aber auch durch Vermischen von 1 Th. ätherischem Thieröl und 3 Th. Terpenhinöl

darstellen; es ist fast weiß, riecht nicht so edelhaft wie das ätherische Thieröl und muß ebenfalls vor dem Zutritt der Luft geschützt werden; es dient zur Vertreibung des Bandwurms und wird täglich zu einigen Theelöffeln gegeben.

### Oleum Succini.

Bernsteinöl. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon et badens., Codex medicam. hamb.

Das bei der Bereitung der Bernsteinsäure durch Destillation auftretende Del, *Oleum Succini crudum*, rohes Bernsteinöl, wird entweder für sich (wie nach der Pharm. wirt., bavar., saxon. und badens.), oder mit der 6 bis 8fachen Menge Wasser vermischt (wie nach der Pharm. boruss., hannov. und slesv. hols., Codex medicam. hamb.), oder mit seinem gleichen Gewicht Kohlenpulver vermischt (wie nach der Pharm. Hass.) der Destillation unterworfen, so lange das Del noch farblos übergeht und dieses vom Wasser getrennt in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Im rohen Zustand enthält das Bernsteinöl noch Säure und ein kohliges Harz, besitzt einen starken, unangenehmen Geruch, ist von dunkelbrauner Farbe und dickflüssiger Consistenz und giebt beim Schütteln mit Aether an diesen ein dunkelgelbes, balsamartiges Del ab. Das rectificirte Bernsteinöl, *Oleum Succini depuratum s. rectificatum*, ist gewöhnlich von gelber Farbe, erscheint aber dann immer noch in dünnen Lagen farblos, ist von 0,80 spec. Gewicht, hat einen eigenthümlichen Geruch und einen durchdringend scharfen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, schwierig in 80 bis 90procentigem, leichter in wasserfreiem Weingeist, noch leichter in Aether, giebt mit Aetzlaug und Ammoniak trübe Lösungen, aus denen sich bald das Del wieder abscheidet, bildet mit der doppelten Menge Schwefelsäure eine dunkelbraune Mischung, aus der sich nach einigen Tagen eine Schicht farbloses Del abscheidet, reagirt sauer, verharzt sich leicht durch Einwirkung der Luft und enthält Kreosot, Cupion, Kapnomor u. s. w. — Statt seiner kommt jetzt häufig das rectificirte Steinöl im Handel vor; nach *Antion* erkennt man diese Verfälschung dadurch, daß sich das ächte Del unter Umschütteln und ganz gelindem Erwärmen in 30 Theilen Weingeist von 0,855 spec. Gewicht auflöst, die Lösung bei 5 bis 8° wieder trübe wird und Del abscheidet, das sich bei der Wärme der Hand wieder löst, das unächte Del aber selbst beim Erwärmen über 100 Theile desselben Weingeistes bedarf und sich beim Erkalten wieder ausscheidet; 1 Th. Weingeist von 0,80 spec. Gewicht löst  $\frac{1}{2}$  Th. ächtes Bernsteinöl vollständig, aber nur  $\frac{1}{20}$  unächtes Del.

Das Bernsteinöl wird bei Krampfbeschwerden von Hysterischen und Neugeborenen, bei Ohnmachten und Paralyse in Tropfen und als ein ganz specifisches Mittel gegen Gonorrhöen und Leukorrhöen, so wie auch gegen Samenflüsse in Verbindung mit Terpentin und Copaibabalsam angewendet; zum äußerlichen Gebrauch bedient man sich des rohen Oeles.

*Oleum Succini oxydatum*, *Succinum oxygenatum*, *Resina Succini balsamica*, *Moschus artificialis*; Dreydirtes Bernsteinöl, Künstlicher Moschus oder Bisam.

Dieses in früheren Zeiten ziemlich gebräuchliche Mittel wird nach der Vorschrift des *Dispens. lippiac.* auf die Weise bereitet, daß man 1 Th. rectificirtes Bernsteinöl in einem geräumigen Gefäße mit 6 Th. rauchender Salpetersäure vermischt und nach 24 Stunden das gebildete Harz erst mit kaltem, dann mit warmem Wasser abwäscht, bis alle Säure entfernt ist.

Du Menil hat das Verfahren dahin abgeändert, daß man 1 Th. Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht in einer geräumigen Porzellanschale bis zum Verdampfen erhitzt und dann  $\frac{1}{3}$  gereinigtes Bernsteinöl zusetzt; die unter Aufwallen der Flüssigkeit und Entwicklung von Salpetergas abscheidende, orangegelbe Masse hat in der Wärme Terpenthinconsistenz; nach dem Erkalten wird die oben aufschwimmende, jener Masse ähnliche Substanz mit etwas neuer Salpetersäure behandelt und nun das ganze Produkt mit Wasser gewaschen. Dieses Drydationsprodukt, dessen chemische Constitution noch unbekannt ist, hat einen moschusähnlichen Geruch und einen bitteren, fragenden Geschmack; 100 Theile Weingeist von 0,84 spec. Gewicht lösen bei 20° C. 28,65 Theile dieses Harzes auf; die Lösung ist die Tinctura Moschi artificialis. Es ist im Krampfhusten, namentlich im Keuchhusten, so wie auch in nervösen und typhösen Fiebern, bei eintretenden Zuckungen und großer Schwäche in neuerer Zeit mit Erfolg angewendet worden und wird am besten in der weingeistigen Lösung gegeben.

### Naphthalinum.

Naphthalin, Steinkohlencampbor.

Diese zuerst von Gardin in dem Steinkohlentheer beobachtete und von Kibb näher beschriebene Substanz bildet sich nach Reichenbach stets, wenn die Verkohlung organischer Substanzen in einer sehr hohen Temperatur unternommen wird, oder wenn die Verkohlungsprodukte einer großen Hitze ausgesetzt, z. B. durch glühende Röhren geleitet werden; nach Anderen ist in jedem Theer Naphthalin enthalten und läßt sich leicht erhalten, wenn (nach Dumas) die brenzlichen Oele durch höhere Temperatur oder (nach Laurent) durch Einwirkung von Sauerstoff oder Chlor zerstört werden. Das Naphthalin bildet sich auch bei der Kienrußbereitung, bei der Zerlegung des ölbildenden Gases durch Chlor, bei der Destillation des benzoesäuren Kalkes, bei der Zerlegung des Campbors in glühenden Röhren, bei der trocknen Destillation des weißen Peches u. s. w., und wird nach Laurent am besten auf die Weise dargestellt, daß man alten Steinkohlentheer bis zur Verdampfung von allem Wasser in offenen Gefäßen erhitzt, dann den Rückstand bis zur Hälfte abdestillirt, durch das ölige Destillat mehrere Tage lang Chlorgas leitet, das dadurch ganz schwarz gewordene Del mit Wasser wäscht, hierauf bis zur Verkohlung des Rückstandes rectificirt, das Destillat bei  $-10^{\circ}$  abkühlt, das dabei sich auscheidende Naphthalin auspresst und durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt.

Das Naphthalin bildet farblose, durchsichtige, zuweilen trübende rhombische Krystalle, ist im geschmolzenen Zustand von 1,048 spec. Gewicht schmilzt bei 79°, siedet bei 212°, ist in Dampfform von 4,528 spec. Gewicht, destillirt mit Wasserdämpfen über, ist schwer entzündlich und brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme, ist neutral, hat einen eigenthümlichen, in der Ferne nicht unangenehmen Geruch und einen brennenden, aromatischen Geschmack, löst sich nicht in kaltem, nur wenig in heißem Wasser, in 4 Theilen kochendem Weingeist, in Aether und ätherischen Oelen und läßt sich mit festen und flüssigen Fetten zusammenschmelzen; in erwärmter Salzsäure löst es sich nur wenig, in Essigsäure und Oxalsäure leicht mit rother Farbe. Es ist vielfach elementarisch zerlegt worden; nach den Analysen von Liebig, Dyperrmann, Dumas und Wostkresensky ist es der Formel  $C_{10}H_8$ , nach denen von Faraday, Laurent und Mitscherlich der Formel

$C_2H_2$  oder, nach seinen Verbindungen und Zersetzungen berechnet, der Formel  $C_{20}H_8$  entsprechend zusammengesetzt, welcher Ansicht auch Dumas und Liebig sich angeschlossen haben.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Naphthalin entstehen eine Reihe von Produkten, die besonders genau von Laurent untersucht worden sind. — Salzsäures Chlornaphthalin =  $C_{20}H_8Cl_2$  oder  $C_{20}H_7Cl + HCl$ , ist das erste Produkt der Einwirkung des Chlors und im reinen Zustand eine gelbliche ölarartige, in Wasser unter sinkende und darin unlösliche, mit Weingeist und Aether mischbare Flüssigkeit, welche bei der Destillation für sich oder mit Kalihydrat in Salzsäure und Chlornaphthalin =  $C_{20}H_7Cl$  zerfällt, welches farblos, ölarartig, flüchtig und ohne Zersetzung destillirbar ist. — Salzsäures Chlornaphthalen =  $C_{20}H_8Cl_3$  oder  $C_{20}H_6Cl_2 + 2HCl$ , bildet sich neben vorigem bei der Sättigung des Naphthalins mit Chlor in gewöhnlicher Temperatur und wird durch Behandlung mit kaltem Wasser, worin es unlöslich ist, von jenem getrennt; es stellt ein weißes krystallinisches Pulver oder, aus heißem Aether krystallisirt, farblose, rhombische Tafeln dar, schmilzt bei  $160^\circ$  und löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist. Wird es für sich oder mit Kalihydrat einer höheren Temperatur ausgesetzt, so zerfällt es in Salzsäure und Chlornaphthalen =  $C_{20}H_6Cl_2$ , welches in farblosen, durchsichtigen, langen, schmalen, rhombischen Prismen krystallisirt, bei  $44^\circ$  schmilzt, ohne Zersetzung destillirbar und in Aether und Weingeist löslich ist, durch Alkalien und Säuren nicht verändert und bei der Behandlung mit Chlor in der Kälte in Perchlornaphthalen =  $C_{20}H_6Cl_6$  verwandelt wird; dieses krystallisirt aus warmem Aether in kleinen, sehr glänzenden, ausgebildeten, schiefen rhombischen Prismen, schmilzt bei  $141^\circ$ , hat keinen Geruch und Geschmack, löst sich wenig in kaltem Weingeist, leichter in Aether und geht durch weitere Einwirkung von Chlor in der Wärme in Chlornaphthalen über. Wird das salzsaure Chlornaphthalen mit einer weingeistigen Kalilösung behandelt, so bildet sich Parachlornaphthalen, welches dieselbe Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie das Chlornaphthalen hat, in kleinen spizen Lamellen krystallisirt, bei  $28^\circ$  schmilzt, bei  $18$  bis  $20^\circ$  erstarrt und wie das Chlornaphthalen bei Behandlung mit Chlor in Chlornaphthalen übergeht. Bei der Destillation des salzsauren Chlornaphthalen entsteht ein dritter ölarartiger Körper von derselben Zusammensetzung und bei der Behandlung von jenem mit kochender Salpetersäure Phthalsäure, Oxalsäure und ein flüchtiges Produkt (s. unten). — Das Chlornaphthalen =  $C_{20}H_5Cl_3$  entsteht bei der Sättigung des Naphthalins mit Chlor und durch die Einwirkung von diesem auf Nitronaphthalen und Nitronaphthalen; es krystallisirt in weichen, knetbaren, farblosen, federförmig vereinigten Nadeln oder in unregelmäßigen sechsseitigen Prismen, schmilzt bei  $75^\circ$ , ist ohne Zersetzung flüchtig, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, hat keinen Geruch, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist, aber leicht in Aether, auch in erwärmter Schwefelsäure und geht durch Behandlung mit Chlor in Chlornaphthalen =  $C_{20}H_4Cl_4$  über, welches das Endprodukt der Einwirkung des Chlors auf die vorher beschriebenen Verbindungen und auf Nitronaphthalen und Nitronaphthalen ist. Dieses krystallisirt in farblosen, langen Nadeln von rhombischer Basis, schmilzt bei  $126^\circ$ , ist ohne Zersetzung destillirbar, hat keinen Geruch und ist in Weingeist und Aether löslich. Ein gleichartig zusammengesetzter Körper, welcher aber erst bei  $160^\circ$  schmilzt und wenig in Weingeist und Aether löslich ist, bildet sich, wenn der bei der Destillation des salzsauren Chlornaphthalen entstehende ölarartige Körper der Einwirkung von Chlor und

einer weingeistigen Kalilösung ausgesetzt wird. — Durch die Einwirkung von Brom auf Naphthalin entstehen Bromnaphthalas =  $C_{20}H_7Br$  und Bromnaphthales =  $C_{20}H_6Br_2$  und durch die auf Chlornaphthalas salzsaures Chlorbromnaphthales =  $C_{20}H_4Cl_2Br_2 + 2HCl$ .

Der durch Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Chlornaphthalas entstehende flüchtige Körper ist von Marignac entdeckt worden; er ist im reinen Zustand farblos, durchsichtig, von 1,685 spec. Gewicht; siedet über  $100^\circ$ , ist ohne Zersetzung flüchtig und neutral, hat einen sehr starken, die Augen reizenden, dem Chlorcyan ähnlichen Geruch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird durch Säuren und wässerige Alkalien nicht verändert, aber bei der Erwärmung mit metallischem Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorür, Kohlensäure und Stickoxydgas zersetzt und ist nach der Formel  $CCINO_4$  zusammengesetzt.

Wird die in warmem Wasser schmelzbare, durch anhaltendes Leiten von Chlorgas über Naphthalin erhaltene Masse eine Zeit lang mit siedender Salpetersäure behandelt, so bildet sich neben Phthalsäure (s. unten) und Oxalsäure eine dritte Säure, die Chlornaphthalinsäure, welche im heißen Zustand klarlich flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und durch wiederholtes Lösen in siedender schwacher Kalilauge und Uebersättigen mit Salpetersäure gereinigt wird. Sie ist gelb, durchscheinend, an der Luft unveränderlich, schmilzt bei  $200^\circ$ , erstarrt beim Erkalten in rechtwinkeligen Blättern, ist unzerlegt flüchtig, löst sich nicht merklich in Wasser, schwierig in Aether und heißem Weingeist, krystallisirt aus diesem in höchst feinen, fadenförmigen, schimmelähnlichen Verzweigungen oder in unregelmäßigen, kurzen, glänzenden Prismen, löst sich ohne Zersetzung in Schwefelsäurehydrat, woraus sie durch Wasser wieder abgetrennt wird und ist nach der Formel  $C_{20}H_4ClO_5 + HO$  zusammengesetzt; sie bildet ausgezeichnet schöne, gelbe oder carminrothe, meist sehr wenig in Wasser lösliche Salze. — Durch Behandlung des salzsauren Chlornaphthalins mit Salpetersäure bilden sich zwei andere Produkte, nämlich Drychlornaphthalos =  $C_{20}H_4Cl_2O_2 + HO$ , welches gelb und glänzend ist, bei  $98^\circ$  schmilzt, bei der Sublimation schiefwinklige Blätter bildet, in Schwefelsäure löslich ist, daraus durch Wasser gefällt wird und sich durch weitere Behandlung mit Salpetersäure in Chlornaphthalinsäure verwandelt, und Drychlornaphthalenos =  $C_{18}H_4Cl_2O$ , welches weiße glänzende Nadeln bildet, bei  $160^\circ$  schmilzt und nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und Aether löslich ist.

Bei der Behandlung des Naphthalins mit siedender Salpetersäure bilden sich, je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Produkte:

1) Nitronaphthalas =  $C_{20}H_6NO_4$ , krystallisirt in vierseitigen, zugespitzten Prismen, ist gelb, schmilzt bei  $43^\circ$ , sublimirt in gelinder Wärme, verbrennt bei der Erhitzung an der Luft, ohne zu verpuffen, ist neutral, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, ohne Zersetzung in kalter Schwefelsäure, mit rother Farbe in einer weingeistigen Kalilösung und giebt bei der Destillation mit Aegfalk Ammoniak, ein braunes Del und ein dickes, gelbes, in Aether nicht lösliches Liquidum, worin Laurent 89,08 Th. Kohlenstoff, 5,09 Th. Wasserstoff und 5,83 Th. Sauerstoff fand, was der Formel  $C_{20}H_6O$  entspricht.

2) Nitronaphthalas =  $C_{20}H_6N_2O_8$ , ist ein krystallinisches, farbloses Pulver, schmilzt und sublimirt bei  $185^\circ$ , zerlegt sich bei rascherer und stärkerer Erhitzung unter Detonation, ist neutral, löst sich nicht in Wasser, wenig in heißem Weingeist, leichter in Aether, ohne Zersetzung in Schwefelsäure, wird nicht von Salzsäure und Salpetersäure verändert,

- gibt bei der Destillation mit Kalk Ammoniak, Naphthalin und ein braunes Del mit Rücklassung von Kohle, wird durch kochende Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak braun gefärbt und verwandelt sich beim Kochen mit einer geistigen Kalilösung in Nitronaphthaleinsäure, die nach der Abscheidung durch verdünnte Salpetersäure ein braunschwarzes, unkrystallinisches, geschmack- und geruchloses, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver darstellt, nach der Formel  $C_{32}H_9N_3O_8$  zusammengesetzt ist, mit Alkalien braune Verbindungen bildet und durch siedende Salpetersäure zerlegt und in zwei andere saure Körper verwandelt wird.
- 3) Nitronaphthaleis =  $C_{40}H_{11}N_5O_{20}$ , krystallisirt in federartig vereinigten gelben Nadeln, schmilzt in siedendem Weingeist, ist anscheinend ohne Zerlegung sublimirbar, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether, auch in Salpetersäure, und wird durch Behandlung mit weingeistiger Kalilösung in Nitronaphthaleinsäure verwandelt, welche die nämlichen Eigenschaften wie die Nitronaphthaleinsäure besitzet und aus 51,5 Theilen Kohlenstoff, 2,6 Theilen Wasserstoff, 14,4 Theilen Stickstoff und 31,5 Theilen Sauerstoff ( $C_{43}H_{13}N_5O_{20}$ ?) besteht.
- 4) Nitronaphthalis =  $C_{20}H_5N_3O_{12}$ , stellt Nadeln oder verlängerte gezähnte Lamellen dar, ist schwach gelblich, schmilzt bei  $210^\circ$  (nach Marignac etwas über  $100^\circ$ ), ist an der Luft flüchtig, zerlegt sich aber beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen unter Entzündung, ist geruchlos, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, ohne Zerlegung in Salpetersäure und Schwefelsäure, und verwandelt sich bei der Einwirkung weingeistiger Kalilauge in Nitronaphthalisinsäure, welche nach Marignac der Formel  $C_{12}H_3NO_5$  entsprechend zusammengesetzt und den beiden anderen, durch weingeistige Kalilösung gebildeten Säuren ähnlich ist.
- 5) Nitronaphthal =  $C_{38}H_5N_3O_{11}$ , das letzte Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin, ist farblos oder schwach gelblich, krystallinisch, schmilzt bei  $215^\circ$  und ist in Weingeist und Aether sehr schwer löslich.
- 6) Nitronaphthalsäure =  $C_{16}H_5NO_{12}$ , bildet sich neben den vorigen Produkten und ist in der Mutterlauge enthalten, woraus sie sich beim Verdampfen bis zur Syrupsconsistenz abscheidet. Sie krystallisirt in schönen rhomboidalen Tafeln oder sechsseitigen Blättchen, ist schwach gelblich, schmilzt in der Wärme unter Verlust von 2 Aequiv. Wasser und sublimirt in wasserfreien, schönen, weissen, zolllangen Nadeln (=  $C_{16}H_3NO_{10}$ ), wird bei stärkerer Erhitzung zerlegt und löst sich schwierig in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Weingeist und Aether. Wird ihr Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so entsteht unmittelbar nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch essigsaures Bleioxyd ein nach der Formel  $3PbO + C_{16}H_4NO_9$  zusammengesetzter Niederschlag; wird aber die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose, schwach saure Flüssigkeit sich selbst überlassen oder gekocht, so wird sie erst gelblich, dann braunschwarz und es scheidet sich eine braunschwarze, nicht in Wasser, Aether und Salzsäure, wohl aber in Weingeist lösliche Substanz ab.
- 7) Phthalsäure =  $C_{16}H_4O_6 + 2HO$ , bildet sich neben vorher genannten Produkten, und ist in der Mutterlauge enthalten, die nach Abscheidung der Nitronaphthalsäure mit Ammoniak neutralisirt und weiter

verdampft wird, wobei sich erst Nitronaphthalsaures, dann aber phthalsaures Ammoniak abscheidet; in größerer Menge erhält man sie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Chlornaphthalas, wo sie in der Salpetersäure gelöst bleibt und beim Verdampfen und Abkühlen als ein krystallinisches Hauswerk ausgeschieden wird; dieses wird der Sublimation unterworfen, wobei man wasserfreie Phthalsäure in langen, biegsamen, weißen, seidenglänzenden Nadeln erhält; sie ist kaum in kaltem Wasser löslich und verwandelt sich beim anhaltenden Kochen damit in die wasserhaltige Säure, die in 4 oder 6seitigen Tafeln krystallisirt und bei  $120^{\circ}$  noch kein Wasser verliert. Phthalsaures Silberoxyd =  $2\text{AgO} + \text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_6$ , ist ein weißer, leichter, krystallinischer, in Wasser etwas löslicher Niederschlag. Saures phthalsaures Ammoniak =  $\text{H}_3\text{NO} + \text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_6 + \text{HO}$ , krystallisirt leicht in farblosen, dünnen, rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, verliert bei  $120^{\circ}$  kein Wasser und ist ziemlich löslich. Wird dieses Salz über  $120^{\circ}$  erhitzt, so verliert es Wasser und verwandelt sich in Phthalamid =  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{NO}_4$ . Eine Auflösung von wasserfreier Phthalsäure in Ammoniak giebt beim Krystallisiren eine aus feinen, kleinen, biegsamen Nadeln bestehende Masse, welche ein anderes Phthalamid und nach der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{NO}_5$  zusammengesetzt ist, sich leicht in Wasser löst, mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen, aus gleichen Aequiv. Phthalamid und Silberoxyd bestehenden Niederschlag giebt und beim Erhitzen für sich in das erste Phthalamid, mit Wasser aber in saures phthalsaures Ammoniak verwandelt wird.

Bermischt man die Auflösung von 1 Theil Nitronaphthalas in 10 Th. Weingeist mit so viel Schwefelammonium, daß in gelinder Wärme Alles gelöst wird und ein schwacher Geruch nach Schwefelammonium bleibt, so enthält dann die Flüssigkeit die Schwefelwasserstoffverbindung einer organischen Salzbasis, welche von Zinin entdeckt und Naphthalidam benannt worden ist; die Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure zerlegt, das mit Schwefel niederfallende, schwer lösliche, schwefelsaure Naphthalidam durch mehrmalige Krystallisationen gereinigt, zuletzt aber die wässrige Lösung durch Ammoniak zerlegt, wo sich in der Ruhe das Naphthalidam in feinen, weißen, flach zusammengedrückten Nadeln abscheidet; es schmilzt bei  $50^{\circ}$ , siedet bei  $300^{\circ}$ , ist ohne Zersetzung flüchtig, wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme violett, hat einen eigenthümlichen starken, unangenehmen Geruch und einen bitteren, pfefferartigen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und ist nach der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}$  zusammengesetzt. Es reagirt in seinen Lösungen nicht alkalisch, verbindet sich aber mit den Säuren zu wohl krystallisirbaren Salzen, von welchen die mit Wasserstoffsäuren kein Wasser, die mit Sauerstoffsäure aber 1 Aequiv. enthalten, und giebt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid Doppelverbindungen. — Das Nitronaphthalin giebt, nach Zinin auf dieselbe Weise behandelt, eine andere in feinen rothen Nadeln krystallisirende organische Basis, die sich mit Salzsäure zu einem weißen, feinschuppigen Salz verbindet.

Wird Naphthalin bei  $90^{\circ}$  bis zur Sättigung in Schwefelsäurehydrat gelöst, so bilden sich zwei Säuren, die Naphthalinunterschwefelsäure und die Naphthalinunterschwefelsäure; die Lösung zieht beim Stehen an der Luft Feuchtigkeit an und verwandelt sich, bei Zusatz von Wasser, sogleich in eine schmutzig violette, ganz feste Masse. Wird diese in Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, so bilden sich neben schwefelsaurem Bleioxyd auch die Salze der beiden genannten Säuren, welche nach

dem Verdampfen und Krystallisiren durch Weingeist getrennt werden, indem das naphthalinunterschwefelsaure Bleioryd in kochendem Weingeist leicht, das andere Bleisalz aber nur sehr wenig löslich ist; bei der Zersetzung dieser Salze durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff erhält man die Säuren in Auflösung, welche im luftleeren Raum verdunstet wird. — Die Naphthalinunterschwefelsäure =  $C_{20}H_{16}S_2O_5$ , bildet eine harte, spröde, farblose, krystallinische Masse, welche nach Regnault 3 Aequiv. Wasser enthält; sie schmilzt bei  $100^\circ$ , erstarrt beim Erkalten krystallinisch, zerfällt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von sublimirendem Naphthalin; zerfließt an feuchter Luft, hat einen sauren und bitteren Geschmack und löst sich leicht in Wasser; die wässrige Lösung wird beim Verdunsten in der Wärme gelb und zuletzt braun. Die Salze dieser Säure sind in Wasser, viele auch in Weingeist löslich, haben einen bitteren metallischen Geschmack und verbrennen beim Erhitzen an der Luft mit Flamme. — Die Naphthalinunterschwefelsäure =  $C_{11}H_{10}O, S_2O_5$ , bildet eine blättrig-krystallinische, stets etwas braun gefärbte Masse, wird an der Luft nicht feucht, färbt sich am Sonnenlicht dunkler, hat einen bitteren und sauren Geschmack, löst sich in Wasser und Weingeist und bildet Salze, welche leicht in Wasser, aber schwierig in Weingeist löslich sind, meist unkrystallinische Massen darstellen und bitter schmecken. — Nach Berzelius enthält die Mutterlauge von den Bleisalzen beider Säuren noch ein drittes Salz, dessen Säure noch nicht näher untersucht ist, und nach Faraday erhält man beim Sättigen der schwefelsauren Naphthalinlösung mit Baryt ein besonderes Barytsalz, welches beim Erhitzen an der Luft nicht mit Flamme verbrennt, sondern nur verglimmt.

Bei der Einwirkung von dampfförmiger wasserfreier Schwefelsäure auf schmelzendes Naphthalin wird dieses nach Berzelius in eine syrupdicke, schön rothe Flüssigkeit verwandelt, welche bei Ueberschuß von Schwefelsäure vorzugeweise Glutinunterschwefelsäure und etwas Sulfonylnaphthalin und Sulfonylnaphthalid, bei Ueberschuß von Naphthalin aber die beiden letzteren Substanzen enthält. — Die Glutinunterschwefelsäure wird aus der wässrigen Lösung des mit Schwefelsäure gesättigten Naphthalins durch Sättigen mit kohlensaurem Natron, Verdampfen zu Krystallisation, Entfernung des sich ausscheidenden schwefelsauren und kohlensauren Natrons, Fällung mit überschüssiger Salzsäure, Lösung des braunen, pech- oder terpentinartigen Niederschlages nach Erhitzung bis zu  $50^\circ$  in wässrigem Ammoniak, Zersetzung der Lösung mit einer verdünnten kochenden Lösung von essigsaurem Bleioryd und Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die farblose, von dem Niederschlag befreite Lösung erhalten. Trocken bildet sie eine durchsichtige, glasartige, harte, nicht krystallinische Masse von schwach gelber Farbe und säuerlichem, etwas bitterem Geschmack; sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether; die mäßig concentrirte wässrige Lösung wird durch concentrirte Salzsäure milchähnlich trübe und scheidet farblose, durchsichtige, zähe, klebrige Tropfen ab; sie bildet nicht krystallisirbare, meistens lösliche Salze, welche bei der Behandlung mit Kalihydrat ein Gemenge von schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Kali geben. — Das bei der Einwirkung von weniger Schwefelsäure sich bildende Sulfonylnaphthalin und Sulfonylnaphthalid wird von dem noch vorhandenen Naphthalin durch längeres Kochen mit Wasser bis zum Verschwinden des eigenthümlichen Geruches befreit und die beim Erkalten sich abscheidende talgartige Masse mit wässrigem Weingeist behandelt, worin das Sulfonylnaphthalin leicht, das andere Produkt aber gar nicht löslich ist. Das Sulfonylnaph-

thalin =  $C_{20}H_8SO_2$ , krystallirt warzenförmig, schmilzt bei  $70^\circ$ , erstarrt zu einer durchsichtigen, durch Reiben sehr elektrisch werdenden Masse, zerlegt sich in höherer Temperatur unter Entwicklung schwefeliger Säure, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Weingeist, wird durch Königswasser allmählig gelöst, ohne daß sich hierbei Schwefelsäure bildet, durch Kalilauge selbst im Kochen nicht angegriffen und sein Schwefel kann nur durch Verbrennen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlen-saurem Kali in Schwefelsäure verwandelt werden. Das Sulfonyl-  
thaliid =  $C_{24}H_{10}SO_2$ , ist pulverförmig, schmilzt bei  $100^\circ$ , entwickelt in höherer Temperatur schwefelige Säure, giebt beim Erhitzen in einem schwachen Luftstrom ein krystallinisches und ein nicht krystallinisches Sublimat, ist geschmack- und geruchlos, löst sich schwierig in kochendem wasserfreiem Weingeist, scheidet sich aus diesem beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab und verhält sich gegen Königswasser und Kali wie das vorige.

Das Naphthalin ist von Dupasquier als ein brustreinigendes Mittel vorgeschlagen worden und soll sich besonders bei chronischen Katarrhen eignen; es wird entweder mit Gummi abgerieben oder im Pooch suspen-dirt oder in seiner concentrirten geistigen Lösung mit Syrup vermischt gegeben.

### Anhang.

#### Anderweite Verkohlungsprodukte.

##### 1) Produkte der Verkohlung des Holzes.

Bei der trocknen Destillation des Holzes und bei der Verkohlung des-selben erhält man neben einer wässerigen Flüssigkeit auch eine theerartige, das sog. Oleum Ligni, brenzliche Holzöl, Holztheer, welches ge-wöhnlich auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmt. Der Holztheer, welcher im Großen gewonnen wird, hat einen widerlich brenzlichen Geruch und einen widerlich scharfen Geschmack, reagirt durch einen Gehalt von Essig-säure, die sich durch öfteres Waschen mit Wasser entfernen läßt, sauer, löst sich in ziemlicher Menge in Weingeist, Essigsäure und Kalilauge und wird zum Theil von der bei der trocknen Destillation sich bildenden wässe-rigen Flüssigkeit gelöst, woraus es durch Sättigen mit leicht löslichen Salzen abgeschieden wird. Bei der Destillation mit Wasser, nachdem er gehörig ausgewaschen worden ist, geht mit den Wasserdämpfen ein gelbes sich schnell an der Luft bräunendes Del, das rectificirte Holzöl, Oleum Ligni rectificatum, über, welches ein vorzügliches Lösungsmittel für Wachs, Harze, Fette u. s. w. ist und zur Darstellung der unten angegebenen Substanzen und des Kreosots dient.

Sind die Hölzer reich an Harz, so geben sie eine weit größere Menge von brenzlichem Holzöl, als ein harzfreies Holz; auch ist der Theer weit dünner und besitzt eine größere Löslichkeit in Weingeist. Ein solcher Theer wird aus dem Guajakholz gewonnen, welcher in den Apotheken als äußer-liches Mittel unter dem Namen Oleum Ligni Guajaci, Franzosenholzöl, vorräthig gehalten wird. Bei der Destillation des Guajakharzes erhält man einen Theer, welcher bei der Rectification über sein halbes Gewicht Kalihydrat und dann über Schwefelsäure in ein leichteres, rettigartig riechendes und an der Luft schnell braun werdendes und ein schwereres, weniger stark riechendes und schwach sauer reagirendes Del zerfällt.

Enthalten die Hölzer, welche der trocknen Destillation unterworfen werden, fertig gebildete ätherische Oele, so gehen diese mit dem brenzlichen

Holzöl über und machen dieses dünner; das sog. Kienöl ist ein solches aus brenzlichem Holzöl und ätherischem Terpentinöl bestehendes Del, welches durch ersteres die Eigenschaft erhält, sich an der Luft braun zu färben.

In der bei der trocknen Destillation des Holzes aufstretenden wässerigen Flüssigkeit sind außer Wasser und Essigsäure die schon beschriebenen Verkohlungsprodukte, nämlich Holzgeist, Essiggeist, Mesit, Xylit und Kreosot enthalten; letzteres macht aber auch einen Hauptbestandtheil des brenzlichen Holztheers aus, welcher außerdem noch mehrere andere Körper enthält, die fast alle von R e i c h e n b a c h entdeckt und näher untersucht worden sind. Es sind dieses nachfolgende Körper, die wir nur nach ihren Eigenschaften beschreiben, da ihre Bereitungsweise meist sehr schwierig ist.

a) C u p i o n, findet sich am reichlichsten im rectificirten Thieröl und in den Verkohlungsprodukten des Rübböles und wurde von R e i c h e n b a c h entdeckt. Es stellt eine farblose, wie der Weingeist bewegliche Flüssigkeit dar, fühlt sich nicht fettig, sondern weniger mild als Wasser an, ist von 0,74 spec. Gewicht, verursacht auf Papier einen langsam verschwindenden Delfleck, kocht bei  $47^{\circ}$  und destillirt unverändert über, wird durch den Einfluß der Wärme bedeutend und gleichmäßig ausgedehnt (weßhalb es D ö b e r e i n e r als Wärmemesser für niedrige Temperaturgrade benützt), läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch einen brennenden Körper entzünden, brennt aber am Docht oder beim Erhitzen bis zum Kochen mit glänzender Flamme ohne Rauchabzug, löst sich gar nicht in Wasser, schwierig in wässrigem, mehr in wasserfreiem Weingeist, in Aether, ätherischen und fetten Oelen, läßt sich mit fetten Fetten, Naphthalin, Camphor, Wachs und Paraffin in ziemlicher Menge zusammenschmelzen und löst nur schwierig und theilweise die meisten Harze, Caoutchouc aber in der Hitze vollständig auf. Es verhält sich gegen die meisten Körper indifferent, denn es wird nicht durch den Sauerstoff der Luft, durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Alkalien, Alkalimetalle und schwere Metalloryde verändert und absorbirt zwar Chlor, welches es aber beim Erwärmen ohne Veränderung wieder entläßt; ebenso löst es in der Wärme Schwefel und Phosphor, die beim Erkalten sich wieder ausscheiden. Nach H e s s ist das Cupion der Formel  $C_5H_6$  entsprechend zusammengesetzt; dieser Chemiker betrachtet es als ein Produkt der Einwirkung von schwefeliger Säure auf die Brandöle, die er nach der Formel CH zusammengesetzt fand.

b) K a p n o m o r, findet sich in allen Verkohlungsprodukten organischer Substanzen und wurde von R e i c h e n b a c h entdeckt. Es stellt ein farbloses, wasserhelles, das Licht stark brechendes Del von 0,9775 spec. Gewicht dar, kocht bei  $185^{\circ}$ , ist unverändert flüchtig, leitet nicht die Electricität, ist neutral, hat einen ingwerartigen Geruch und einen hintennach stechenden Geschmack, brennt am Docht, löst sich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, aber fast gar nicht in Wasser, nimmt jedoch von diesem auf, löst Phosphor, Schwefel und Selen, und geht mit den Salzeugern unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffsäuren Verbindungen ein. Mit Schwefelsäure mischt sich das Kapnomor mit rother Farbe und bildet eine Verbindung, die mit Basen, analog den naphthalinschwefelsauren Salzen, Verbindungen eingeht; durch Salpetersäure wird es in Drallsäure, Kohlenstoffstoffsäure und eine neue, nicht näher untersuchte, kryallisirbare Substanz verwandelt; Kalium und Natrium werden wenig von Kapnomor verändert, Alkalien und alkalische Erden wirken nicht darauf ein und von Essigsäure

wird es in geringer Menge gelöst, dagegen wirkt es auf viele organische Säuren lösend.

c) Picamar, wurde ebenfalls von Reichenbach in dem Theeröl aufgefunden. Es stellt ein farbloses Del von 1,10 spec. Gewicht dar, wird bei  $-16^{\circ}$  nicht fest, fühlt sich fettig an, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar flüchtig, siedet bei  $270^{\circ}$ , ist ohne Veränderung flüchtig, brennt am Docht mit ruhender Flamme, hat einen schwachen Geruch, aber einen brennenden und äußerst bitteren Geschmack, ist neutral, löst sich sehr wenig in Wasser, in jedem Verhältnis in Weingeist, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Steinöl, aber nicht in Cupion, wirkt auf Harze, aber nicht auf Caoutchouc lösend, verbindet sich mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen und Phosphor, läßt sich mit Schwefelsäure ohne Veränderung mischen, wird durch Salpetersäure zerstört, wirkt auf salpetersaures Silberoxyd reducirend und Kalium entwickelt darin langsam Blasen. Es verbindet sich mit Alkalien; Picamar-Kali bildet glänzende Nadeln, reagirt alkalisch, wird durch Wasser und Weingeist in ein basisches Salz und freies Picamar zerlegt, durch wasserhaltigen Weingeist aber gelöst; Picamar-Natron ist leichter krystallisirbar, verhält sich aber sonst wie das Kalisalz. Picamar-Ammoniak ist krystallisirbar und giebt beim Vermischen mit Chlorcalcium Picamar-Kalk in schwer löslichen concentrischen Nadeln; Picamar-Baryt bildet einen erdigen Niederschlag. Das Picamar scheint nicht giftig zu wirken.

d) Paraffin, macht auch einen Bestandtheil der Wachsbuter aus und wurde von Reichenbach bei der Untersuchung des Holz- und Thiertheers entdeckt. Es krystallisirt in zarten Nadeln und Blättchen von schneeweißer Farbe und stellt im geschmolzenen und abgekühlten Zustand eine weiße durchscheinende, in dünnen Lagen glasartig durchsichtige, krystallinisch blätterige, schwach perlmutterglänzende, dem Ballrath ähnliche Masse dar, fühlt sich mehr zart und schlüpfrig als fettig an, bringt auf Papier keinen Fettfleck hervor, ist weich und leicht zerreiblich, zerfällt beim Drücken in zarte, etwas zähe Blättchen, ist von 0,870 spec. Gewicht, schmilzt bei  $44^{\circ}$  zu einem farblosen Del, ist in höherer Temperatur in verschlossenen Gefäßen unzersezt flüchtig, brennt nur am Docht oder wenn es bis zum Verdampfen erhitzt ist, läßt sich dann leicht entzünden und brennt mit glänzender, nicht ruhender Flamme, leitet nicht die Electricität, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether und ätherischen Oelen, schwieriger in fetten Oelen, läßt sich mit Stearin, aber nicht mit natürlichen festen Fetten, Camphor und Naphthalin zusammenschmelzen und ist insbesondere wegen seines indifferenten Verhaltens gegen kräftige Agentien merkwürdig, denn es wird von Schwefelsäure, Salzsäure, Chlor, Salpetersäure, Kalium und Alkalien, selbst unter Mithülfe von Wärme, nicht zersezt; nach Jules Gay-Lussac ist es der Formel  $CH$ , nach Lewy aber der Formel  $C_{20}H_{42}$  entsprechend zusammengesetzt.

e) Cedriret, ist ebenfalls von Reichenbach entdeckt worden. Es krystallisirt in zarten rothen Nadeln, ist nicht schmelzbar, aber in der Hitze leicht zerseztbar, entzündlich und mit Flamme brennbar, löst sich nicht in Wasser, Weingeist, Aether, Terpentinöl, Cupion, Picamar, Kapnomor und Steinöl, aber mit Purpurfarbe in Kreosot, wird daraus durch Weingeist krystallinisch niedergeschlagen, löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe und wird durch Salpetersäure vollständig zersezt.

f) Pittakall, ist ebenfalls von Reichenbach entdeckt worden. Es bildet spröde, abfärbende, dunkelblaue Massen mit Kupferstrich und Glanz,

wird in der Hitze unter Ammoniakbildung zersezt, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, mit röthlichem Stich in Säuren, wird aber nur aus der eßigsäuren Lösung durch Alkalien wieder rein blau gefäült, giebt mit Thonerde und Zinnoryd sehr dauerhafte und ächte Lackfarben und läßt sich auf Zeuge niederschlagen, wobei es ein Blau giebt, das durch Luft, Wasser, Seife, Ammoniak, Wein und Urin nicht verändert wird.

g) *Assamar*, ist nach *Reichenbach* derjenige Stoff, welcher die Ursache des in gerösteten organischen Körpern sich entwickelnden bitteren Geschmacks ist. Es bildet eine gummiartige, feste, sehr spröde, gelbe Masse von muscheligen und glasglänzendem Bruch, schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten eßig, ist nicht flüchtig, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, hat einen rein bitteren, angenehmen Geschmack und löst sich sehr leicht in Wasser und in Weingeist, aber nicht in Aether; die wässerige Lösung wird an der Luft, besonders in der Wärme zersezt.

Als *Oleum Tartari empyreumaticum*, brenzliches Weinsteinöl, findet man bisweilen noch in den Apotheken das brenzliche Del, welches bei der Bereitung der brenzlichen Weinsäure als Nebenprodukt erhalten wird; es ist dunkelbraun, dickflüssig, reagirt sauer, hat einen eigenthümlichen widrigen Geruch und scharfen Geschmack und enthält die oben beschriebenen Stoffe.

## 2) Produkte der Verkohlung fetter, harziger Körper.

In dem theerartigen Theil des Produktes von der trocknen Destillation fetter harziger Körper, so wie auch der Steinkohlen, finden sich nach *Laurent* außer den beschriebenen Stoffen zwei andere, welche in dem letzten Theil des Destillats enthalten sind und die krystallinische Beschaffenheit desselben bedingen; sie heißen *Chrysen* und *Pyren* und werden durch Behandlung mit Aether getrennt. Das *Chrysen* ist im reinen Zustand gelb, pulverig, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 230 bis 235°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, ist in höherer Temperatur unter theilweiser Zersezung flüchtig, löst sich nicht in Wasser und Weingeist, schwierig in Aether, wenig in siedendem Terpenhüöl, färbt Schwefelsäure bei gelinder Wärme schön grün, wird aber durch weitere Einwirkung, durch Salpetersäure, Brom und Chlor zersezt und ist nach *Laurent* der Formel  $C_{24}H_{12}$  entsprechend zusammengesetzt. Durch Salpetersäure entsteht eine gelbrothe, unlösliche Verbindung, welche nach der Formel  $C_{12}H_3NO_4$  zusammengesetzt ist und durch weitere Einwirkung von Salpetersäure in einen neuen Körper =  $C_{24}H_5N_2O_9$  verwandelt wird. — Das *Pyren* krystallisirt in mikroskopischen rhomboidalen Blättchen, schmilzt bei 170 bis 180° und erstarrt beim Erkalten zu einer im Bruche blättrig-krystallinischen Masse, ist in höherer Temperatur ohne Zersezung flüchtig, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, leicht in Terpenhüöl, ist nach der Formel  $C_{24}H_{12}$  zusammengesetzt, wird durch Schwefelsäure verkohlt und bildet bei der Einwirkung von Salpetersäure eine Verbindung, die nach der Formel  $C_{13}H_5NO_4$  zusammengesetzt ist. Hierher gehören:

*Oleum Galbani*, *Amoniaci*, *Mastichis*, *Myrrhae* und *Tacamahacae empyreumaticum* der Pharm. wirt., welche auf die Weise bereitet werden, daß man die Harze mit ihrem halben Gewicht reinem Sand vermischt der Destillation unterwirft und den übergegangenen theerartigen Theil, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, für sich rectificirt. Diese Präparate werden jetzt selten oder gar nicht mehr angewendet.

*Oleum betulinum* s. *moscoviticum* s. *Rusci*, empyreumatisches Birkenöl, *Dagged*, schwarzer Degen, wird durch trockne

Destillation oder vielmehr durch eine Art Theerschwelien aus der Birkenrinde gewonnen, ist schwarzbraun, dickflüssig, von durchdringendem, eigenthümlich brenzlichem, lange anhaltendem Geruch, und wird in Rußland seit langen Zeiten als ein sehr gebräuchliches Volksmittel innerlich und äußerlich, mitunter auch jetzt bei uns, und zum Einschmieren des sog.

Juchienlebers benutzt, wovon dieses den eigenthümlichen Geruch erhält.

Oleum Asphalti, Asphalöl; Pharm. wirt. und Codex medicam. hamburg.

Dieses Präparat wird auf die Weise gewonnen, daß man Asphalt mit der 1 $\frac{1}{2}$ fachen Menge Sand vermischt der Destillation unterwirft. Das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte theerartige Destillat ist braunschwarz, von sehr widrigem Geruch, in Weingeist nur zum Theil löslich und erstarrt beim Erfalten theilweise. Nach dem Cod. medic. hamburg. soll es rectificirt werden; es ist dann fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringendem widerlichem Geruch und widerlich scharfem, brenzlichem Geschmack; wird es hinter einander mit Schwefelsäure, Aetzkali und Wasser bei Zutritt der Luft behandelt und dann rectificirt, so erhält man es ganz geruch- und geschmacklos, in welchem Zustand es mit Bergnaphtha identisch ist (vergl. S. 844).

Das Asphalöl wurde schon in früheren Zeiten gegen die Lungenschwindsucht gerühmt, kam aber später in Vergessenheit, bis es neuerdings wieder von Sachs mit glücklichem Erfolg gegen diese Krankheit, wenn sie in dem Zustand der Blennorrhoe oder Ulceration ist, angewendet wurde, während es sich bei der ächt eiternden Phthisis gar nicht eignet.

Oleum Cerae, Wachsöl, Wachsbutte (s. Bd. 3. S. 734).

### 3) Produkte der Verkohlung fetter Körper.

Die fetten Oele kommen erst weit über dem Schmelzpunkt des Bleis ins Sieden; bei dieser Temperatur wird das in ihnen enthaltene Glyceroloxyd, welches nicht flüchtig ist, zersetzt und die freigewordenen Fettsäuren gehen nebst geringen Mengen von kohlensaurem und brennbarem Gas in Begleitung eines flüchtigen, äußerst durchdringend riechenden, die Augen zum Thränen reizenden Körpers über, welcher von Berzelius mit dem Namen Acrolein bezeichnet und später von Redtenbacher genauer untersucht wurde.

Das reine Acrolein ist nach Redtenbacher wasserhell und farblos, bricht stark das Licht, ist leichter als Wasser, siedet bei 52°, ist bei Luftabschluß unzersezt destillirbar, hat einen beißenden und brennenden Geschmack und einen Nase und Augen fürchterlich reizenden Geruch, der Ohnmacht, aber ohne weitere üble Folgen, verursachen kann, röthet erst nach der Einwirkung von atmosphärischer Luft Lackmus, brennt mit heller weißer Flamme und zieht rasch Sauerstoff an, wobei es sich in Disacryl und Acrylsäure (s. unten) verwandelt. Das Acrolein löst sich in 40 Theilen Wasser und theilt diesem Geruch und Geschmack mit; die ursprünglich neutrale Lösung wird an der Luft bald sauer; es ist auch in Weingeist und Aether löslich. Mit Chlor und Brom bildet das Acrolein unter Entwicklung einer Wasserstoffsäure ölige Verbindungen; von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt; mit Salpetersäure verpufft es leicht; wird zu der ätherischen Lösung Ammoniak gesetzt, so verschwindet der Geruch und es scheidet sich ein weißes krystallinisches Salz aus, welches aber kohlensaures Ammoniak ist; mit Kali wird es unter Entwicklung eines zimtarartigen Geruches in harzige Körper verwandelt; mit Silberoxyd giebt es unter theilweiser Reduction desselben acryl-

saures Silberoryd. Das Acrolein ist nach der Formel  $C_6H_4O_2$  zusammengesetzt und Redtenbacher betrachtet es als das Drydhydrat eines nach der Formel  $C_6H_3$  zusammengesetzten Radikals, welches er Acryl und deshalb das Acrolein Acrylorydhydrat =  $C_6H_3O + HO$ , nennt. — Die Acrylsäure ist das Produkt der Einwirkung von Sauerstoff auf Acrolein und wird durch Zersetzung des acrylsauren Silberorydes gewonnen und bildet als Hydrat eine wasserklare, bei  $0^\circ$  nicht erstarrende Flüssigkeit, siedet über  $100^\circ$ , ist unverändert destillirbar, hat einen der Essigsäure ähnlichen und zugleich nicht unangenehm brenzlichen Geruch und rein sauren Geschmack, mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und ist nach der Formel  $C_6H_3O_3 + HO$  zusammengesetzt. Durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wird sie nicht zersetzt, durch Salpetersäure in Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. und bei langer Einwirkung von Alkalien in Essigsäure verwandelt. Acrylsaures Natron krystallisirt mit 3 Aequiv. Wasser in kleinen, durchsichtigen, an der Luft verwitternden, beim Erhitzen sich aufblähenden, salzig bitter schmeckenden Prismen. Acrylsaurer Baryt bildet eine gummiartige, spröde, leicht in Wasser, schwierig in Weingeist lösliche Masse. Acrylsaures Silberoryd krystallisirt in wasserfreien weißen, biegsamen, seidenglänzenden Prismen, wird am Licht schwarz, verpufft schwach unter Entwicklung gelber saurer Dämpfe und mit Rücklassung eines großen Geslechtes von Kohlen Silber, wenn es über  $100^\circ$  erhitzt wird, reducirt sich beim Kochen mit Wasser und hat einen scharfen Metallgeschmack. Acrylsaures Aethyloryd ist eine wasserhelle, nicht sehr dickflüssige, angenehm riechende, bei  $62^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche durch den Einfluß eines etwas alkalischen Chlorcalciums in Essigäther überzugehen scheint. — Acrylige Säure =  $C_6H_3O_2$ , ist noch unbekannt, doch glaubt Redtenbacher, daß sie in dem kästigen Niederschlag enthalten ist, welcher bei der Vermischung des Acroleins mit salpetersaurem Silberoryd entsteht und sich schnell bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. — Disacryl =  $C_{10}H_7O_4$ , bildet sich bei der längeren Berührung des Acroleins mit Wasser und stellt ein weißes, nicht krystallinisches, geruch- und geschmackloses, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar. — Disacrylharz =  $C_{20}H_{13}O_6$ , bildet sich zuweilen unter denselben Umständen wie das Disacryl, ist weiß, pulverig, bei  $100^\circ$  schmelzbar, nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, Aether und Alkalien löslich. — Acrylharze von verschiedener Zusammensetzung bilden sich bei Einwirkung von Kali auf Acrolein, sind aber noch nicht gehörig untersucht. — Das Auftreten von Acrolein beim Erhitzen fetter Körper ist ein charakteristisches Zeichen, daß jene Glycerorydverbindungen (s. diese) sind; Redtenbacher ist sogar der Meinung, daß die Fettarten kein Glyceroryd, sondern fertig gebildetes Acryloryd enthalten.

Als ein Acrolein enthaltendes, ziemlich veraltetes, aber noch als Volksmittel gebräuchliches Präparat ist das Oleum Philosophorum s. Lateritium, philosophisches Del, Ziegelöl, zu erwähnen, welches nach der Pharm. wirt. auf die Weise bereitet wird, daß man trockne Ziegelsteinstücke mit Baumöl oder Rüßöl tränkt und dann in einer eisernen, mit Vorlage versehenen Retorte bei bis zum Glühen verstärktem Feuer erhitzt. Das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte ölige Destillat ist mehr oder minder braun, etwas dickflüssig und von eigenthümlichem, brenzlich-widrigem Geruch; es reagirt sauer und enthält neben Acrolein und Fettsäuren auch Paraffin, Cypion, Kreosot u. s. w.; durch wiederholte Rectificationen wird es heller und erhält einen weniger unangenehmen, mehr durchdringenden, stechenden

Geruch (von Acrolein ?); es wirkt in größeren Mengen auf den thierischen Organismus giftig und wird besonders äußerlich und bei Viehkrankheiten angewendet. — Das Oleum Saponis, Seifenöl, welches nach der Pharm. wirt. durch trockne Destillation eines Gemisches von 1 Theil venetianischer Seife und 3 Th. Sand und Rectification des öligen Destillats über Asche erhalten wird, kann nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, dem Ziegelöl ange-reiht werden, da es kein Acrolein enthalten kann, wenn bei der Ver-seifung alles Glyceroloryd abgeschieden worden war.

Die bei der trocknen Destillation der fetten Oele, Harze und Stein- kohlen auftretenden brennbaren Gasarten lassen sich zum Theil durch starken Druck in den flüssigen Zustand überführen. Faraday fand eine solche aus Delgas condensirte Flüssigkeit wenig gefärbt und von 0,82 spec. Ge- wicht; sie verdampfte beim Ausgießen brausend, ließ sich aber ohne Gefahr in Flaschen mit Korkstöpseln aufbewahren, war neutral, löste sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen und verband sich mit Schwefelsäure, aber nicht mit Salzsäure und Alkalien. Nach der Abkühlung auf  $-18^{\circ}$  erhielt er bei der Destillation durch die Handwärme ein Gas von 1,926 spec. Gewicht, welches sich bei  $-18^{\circ}$  wieder in den flüssigen Zustand überführen ließ, wenig von Wasser, reichlich von Weingeist absor- birt wurde, mit Schwefelsäure eine zusammengesetzte Säure und mit Chlor eine farblose, ätherartige, in Wasser untersinkende Verbindung =  $C_2H_4Cl$ , bildete und aus 2 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff bestand; Berzelius hat diesen Körper mit Ditetryl bezeichnet und nimmt seine Zusammensetzung der Formel  $C_2H_2$  entsprechend an, was aber nicht mit dem Verhalten gegen Chlor stimmt. Aus der hiervon getrennten Delgas- flüssigkeit erhielt Faraday bei  $85^{\circ}$  ein anderes Destillat, welches bei der Abkühlung auf  $-18^{\circ}$  zum Theil krystallisirte; die durch Pressen von dem flüssigen Theil befreiten Krystalle schmelzen bei  $55^{\circ}$ , die geschmolzene Masse erstarrt aber erst bei  $0^{\circ}$  wieder; dieser Körper war bei  $85^{\circ}$  flüchtig, leichter als Wasser, noch nach bitteren Mandeln, war brennbar, löste sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen, wirkte nicht auf Kalium und Alkalien, wurde durch Salpetersäure roth, gab mit Schwefelsäure eine bei  $+1^{\circ}$  fest werdende, auf Wasser schwimmende, in Weingeist lösliche Verbindung und wurde der Formel  $C_6H_3$  entsprechend zusammengesetzt gefunden. Berzelius hat ihn mit Triyl bezeichnet und Mitscherlich betrachtet ihn als identisch mit dem bei der trocknen Destillation der Benzö- säure mit Kalk sich bildenden Benzin (s. S. 787).

#### 4) Produkte der Verkohlung von Braunkohlen.

Das durch trockne Destillation der Braunkohlen erhaltene Braun- kohlenöl, Oleum Lithanthracis s. pyrocarbonicum, ist nach Lampadius in jenen fertig gebildet. Nach Bley ist es butterartig, graubraun, von durchdringendem, dem ätherischen Thieröl ähnlichem Geruch und brenzlichem Geschmack und enthält Kreosot. Simon erhielt aus dem rohen Braunkohlenöl durch neue Destillation ein flüchtiges, paraffinhaltiges Del, welches mit dem Bernsteinöl die Eigenschaft theilt, durch Salpetersäure in künstlichen Moschus verwandelt zu werden; auch hat Rabenhorst in dem Del von Musfauer Braunkohlen Bernstein säure nachgewiesen. Nach Blanchet und Sell wird das Braunkohlenöl durch wiederholte Rectificationen wasser- hell, bricht dann stark das Licht, ist sehr flüchtig, wird an der Luft braun, ist von 0,74 spec. Gewicht, brennt mit klarer Rufflamme und hat einen eigenthümlichen, steinölartigen Geruch; seine Zusammensetzung läßt sich durch die Formel  $C_8H_5$  ausdrücken.

Das Braunkohlenöl ist von Lucas gegen Sicht und Lähmung empfohlen worden und Thaer hat es lange Zeit mit dem glücklichsten Erfolg gegen Sicht angewendet, wenn sie mit Knotenbildung und Gelenkankylose verbunden ist; es wird innerlich und äußerlich bei genannten Fällen benutzt.

### 5) Produkte der Verkohlung von Steinkohlen

Das theerartige Produkt von der trockenen Destillation der Steinkohlen, der Steinkohlentheer, enthält außer mehreren auch in dem Holztheer vorkommenden, oben bereits beschriebenen, mehrere andere eigenthümliche Stoffe, die zum Theil basischer, zum Theil saurer, zum Theil indifferenter Natur sind. Mit der Untersuchung derselben haben sich Reichenbach, Hef, Dumas, Laurent und Kunge vorzüglich beschäftigt.

Paranaphthalin, auch Anthracen benannt, wurde von Dumas und Laurent entdeckt und findet sich vorzugsweise in dem Theil des öligen Destillates des Steinkohlentheers, welcher bei  $190^{\circ}$  übergeht; es wird aus dem Brandöl durch Abkühlung bis auf  $-10^{\circ}$  abgeschieden, wo es in Verbindung mit Naphthalin in krystallinischen Körnern anschießt; diese werden zwischen Papier stark ausgepresst, dann durch Behandlung mit Weingeist von dem Naphthalin und anhängenden Brandöl befreit und durch 2 bis 3mal wiederholte Sublimation gereinigt. Aus dem Destillat des Steinkohlentheers, welches bei einer höheren Temperatur übergeht, zieht man das Paranaphthalin mit der geringsten Menge Terpenthinöl aus und fäßt die Lösung bis  $-10^{\circ}$  ab, wobei sich das Paranaphthalin wieder abscheidet und dann durch Waschen mit Weingeist und wiederholte Sublimation gereinigt wird. — Es bildet nach der Sublimation gewundene blättrige Krystalle, ist in Dampfform von 6,741 spec. Gewicht, schmilzt bei  $180^{\circ}$  und kocht erst über  $300^{\circ}$ , ist aber schon unter dem Schmelzpunkt sublimirbar und löst sich nicht in Wasser, wenig in siedendem Weingeist und Aether, aus welchem es sich beim Erkalten in Flocken abscheidet, am leichtesten in Terpenthinöl; von Schwefelsäure wird es in der Wärme zu einer schmutzig grünen Flüssigkeit aufgelöst. Es ist nach der Formel  $C_{15}H_6$  zusammengesetzt. Laurent hat durch Einwirkung von Salpetersäure mehrere Zerlegungsprodukte erhalten, nämlich Binitrite d'Anthracenose =  $C_{30}H_{10}O_2 + 2NO_3$ , Trinitrite d'Anthracenose =  $C_{30}H_8O_3 + 3NO_3 + 3HO$ , Nitrite d'Anthracenose =  $C_{30}H_8O_4 + NO_3 + HO$ , Anthracenose =  $C_{30}H_7O_3$ , Chloranthracenose =  $C_{30}H_{10}O_2$  und als Endprodukt der Einwirkung einen krystallinischen, farblosen, brennbaren, zum Theil flüchtigen Körper, welcher ohne Geruch und Geschmack ist, sich nicht in Wasser und Weingeist, sehr wenig in Aether, etwas in kochender Salpetersäure, leicht in Schwefelsäure löst und aus dieser durch Verdünnung mit Schwefelsäure unzerlegt abgeschieden, von Kalilauge und Salzsäure nicht verändert wird und nach Laurent der Formel  $C_{30}H_8O_4$  entsprechend zusammengesetzt ist; Berzelius berechnete aber aus den Resultaten der Analyse die Formel  $C_7H_2O$ , wobei jene keiner Correction bedürfen.

Aus dem über Kupferoxyd rectificirten Steinkohlentheeröl hat Kunge sechs verschiedene eigenthümliche Stoffe, von denen drei saurer, drei aber basischer Natur sind, aufgefunden und unter dem Namen Karbolsäure, Brunolsäure und Rosolsäure, Ryanol, Leukol und Pyrrol näher beschrieben.

1) Die Karbolsäure findet sich in vorzüglicher Menge in dem zwischen  $150^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  übergehenden Destillat und wird aus diesem durch Schütteln mit dem doppelten Volumen mäßig starker Kalilauge oder Kalkmilch abgeschieden; durch Vermischen der wässerigen, von dem nicht gelösten

Oele getrennten Flüssigkeit mit Salpetersäure trennt man die Karbolsäure, welche als ein schweres Del zu Boden sinkt und durch Rectification für sich oder mit 5% Kalihydrat gereinigt wird; anfangs geht sie mit Wasser, später rein über. Die Karbolsäure bildet gewöhnlich eine farblose, ölarartige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,062 (Runge bei 20°) bis 1,065 (Laurent bei 18°) spec. Gewicht und geht unter gewissen unbekanntnen Ursachen in den krystallinischen Zustand über, wo sie dann bei 34° bis 35° schmilzt; sie siedet bei 187° bis 188° nach Laurent, bei 197,5° nach Runge, ist in der Flamme entzündlich und brennt mit ruhender Flamme, ist ohne Wirkung auf Lactmus oder Curcuma, hat einen dem Kreosot oder Vibergelil sehr ähnlichen Geruch und einen brennend ägenden Geschmack, verursacht auf der Haut ein Brennen und Abschuppen und auf blutenden Wunden eine Gerinnung, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und ist nach der Formel  $C_{12}H_2O + HO$  zusammengesetzt. Sie löst in der Wärme Schwefel und Jod in reichlicher Menge und ohne Zersetzung auf, wird durch Chlor und Brom unter Bildung von Wasserstoffsäure zersetzt (s. unten), geht durch die Behandlung mit Salpetersäure in Kohlenstoffsaure über, bildet mit Schwefelsäure eine Doppelsäure (s. unten) und geht durch Kalium unter Wasserstoffentwicklung in karbolsaures Kali über. Die Karbolsäure verhält sich eigenthümlich, in gewisser Beziehung dem Kreosot analog (ist auch von Reichenbach nur als solches betrachtet worden), gegen organische Substanzen; ein mit Karbolsäure benetzter Eichenspan nimmt beim Eintauchen in Salpetersäure oder Salzsäure eine dunkelblaue, bald in Braun übergehende Farbe an; trockner Leim quillt in Karbolsäure auf und verwandelt sich in eine zähe, weiße, klebrige Masse; Eiweiß und Blut wird zum Gerinnen gebracht, Milch aber nur sehr schwach flockig gefällt; stark riechender Käse wird geruchlos, weiß und schmierig; durch Kalkmilch enthaarte Thierhaut wird auf der äußeren Seite weiß, beim Trocknen durchscheinend und hornartig, beim Einweichen wieder weich und schlüpfrig, fault aber nicht mehr; mit Kalk zubereitetes Hammelfell wird lederartig und beim Einwässern nicht wieder weich und schlüpfrig; Schweinsblase wird weiß, beim Trocknen durchsichtig und spröder; rohes Rindfleisch wird braun und läßt sich nach dem Trocknen durch Wasser nicht weich kochen; faulendes Fleisch, Fische und Menschenextremite verlieren augenblicklich ihren Geruch und mit Karbolsäure vermischter Harn fault nicht. Abgeschnittene frische Pflanzen verwelken schnell in der gesättigten wässerigen Lösung, und Blutegel oder Fische sterben sehr bald darin; ins Auge gebracht, verursacht sie heftigen Schmerz. — Die Karbolsäure löst Indig, Colophon und Copal, aber nicht Bernstein und Caoutchouc. Die karbolsauren Salze sind meist in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirbar, wie das Kalisalz, oder syrupartig, wie das Kalksalz und das neutrale Bleisalz. — Bei der Einwirkung von Chlor auf die Karbolsäure entstehen nach Laurent durch Substitution des Wasserstoffes zwei saure Körper, die Chlorphenessäure und Chlorphenissäure; erstere ist nach der Formel  $C_{12}H_3ClO + HO$  zusammengesetzt, hat eine ölarartige Beschaffenheit und einen höchst durchdringenden Geruch, löst sich nicht in Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether und geht durch Einwirkung von Chlor in die Chlorphenissäure über, die kleine, nadelartige Krystalle bildet, bei 44° schmilzt, in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig ist, einen widrigen, sehr lange haltenden Geruch besitzt, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelsäure und Salzsäure löst, mit Salpetersäure ein krystallinisches Produkt giebt und nach der Formel

$C_{12}H_2Cl_3O + HO$ , also wie die Chlorindopyensäure (S. S. 714) zusammengesetzt ist. Bei der Einwirkung von Brom auf Karbolsäure entsteht Bromphenensäure, welche nach der Formel  $C_{12}H_2Br_3O + HO$  zusammengesetzt ist. — Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gewöhnliches Steinkohlöl bilden sich nach Laurent, je nach der Dauer der Einwirkung, zwei Verbindungen, die wahrscheinlich aus der Karbolsäure entstehen; die eine, die Nitrophenensäure, ist ganz identisch mit der Kohlenstoffsäure; die bei kürzerer Einwirkung entstehende Nitrophenensäure  $= C_{12}H_3N_2O_9 + HO$  krystallisiert in geraden, rechteckigen Prismen, schmilzt bei  $104^\circ$ , geseht beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen, gelben, in dünnen Blättchen kaum merklich gelben Masse, ist in einem Luftstrom ohne Zersetzung flüchtig, verpufft beim starken und raschen Erhitzen mit rother Flamme und Rußablag, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Weingeist und Aether, ohne Zersetzung in Salzsäure und Schwefelsäure, wird durch Salpetersäure in Nitrophenensäure oder Kohlenstoffsäure verwandelt und bildet mit den Basen glänzend gelbe oder rothe Salze, welche beim Erhitzen verpuffen. — Die Karbolschwefelsäure oder Phenischwefelsäure bildet sich beim Vermischen der Karbolsäure mit Schwefelsäure; beim Sättigen mit Baryt erhält man ein Salz, welches nach der Formel  $BaO + C_{12}H_2O + 2 SO_3 + 4 HO$  zusammengesetzt, in Wasser und Weingeist löslich ist und bei der vorsichtigen Zersetzung durch Schwefelsäure die Doppelsäure giebt, welche sauer schmeckt und zu einem Syrup trocknet.

Laurent betrachtet die Karbolsäure als das Hydrat eines organischen Drydes, welches er mit Phenyl bezeichnet und diesen Namen in den von der Karbolsäure abgeleiteten Verbindungen eingeführt hat; diese selbst entstehen durch Substitution des Wasserstoffes durch Chlor, Brom oder Untersalpetersäure.

2) Die Rosolsäure, ist eine orangegelbe, harzartige Masse, welche durch die Einwirkung von Alkali auf das Steinkohlöl entsteht; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und giebt mit geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Lack und Cochenille gleichen.

3) Die Brunolsäure, welche ein Begleiter der Rosolsäure ist, stellt eine braune, glasige, leicht pulverisirbare Masse dar.

4) Das Cyanol stellt eine farblose, öartige Flüssigkeit von schwachem, aber eigenthümlichem Geruch dar, ist flüchtig, verdunstet an der Luft, ist neutral, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, wirkt auf Pflanzen und Blutzegel tödtend, wird durch Schwefelsäure beim Erwärmen braun, giebt mit Bleichkalklösung eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit und bildet mit den Säuren zum Theil flüchtige und krystallisirbare Salze, welche die Eigenschaft haben, Fichtenholz oder Hollundermark eine intensiv gelbe Farbe zu ertheilen, welche der Einwirkung des Chlors widersteht.

5) Das Leukol ist öartig, riecht durchdringend phosphorartig und bildet mit Drallsäure ein krystallisirendes Salz.

6) Das Pyrrol soll im reinen Zustand gasförmig sein; seine wässrige Lösung ist farblos, riecht nach Zeltower Rübchen, wird durch Salpetersäure hochroth gefärbt und ertheilt einem mit Salzsäure benetzten Fichtenholzspan eine purpurrothe Farbe.

Bei der Sättigung desjenigen Steinkohlöles, welches bei der Rectification unmittelbar vor dem Naphthalin übergeht, mit salzsaurem Gas, Vermischen mit Wasser und Destillation der wässrigen Flüssigkeit mit Kalilauge erhielt

Hofmann ein farbloses Del, welches nach der Rectification über Kalihydrat gar oder nur schwach alkalisch reagirt, mit allen Säuren in Wasser leicht lösliche Verbindungen bildet und als salzsaures Salz mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag giebt; nach dem Gehalt dieses Niederschlages an Platin nimmt Hofmann die Zusammensetzung der basischen Körper der Formel  $C_{18}H_5N$  entsprechend an.

#### 6) Produkte von der Verkohlung des Alaunschiefers.

Der Alaunschiefer oder Ampelit giebt bei der trockenen Destillation ein dickliches Brandöl, welches sich nach Laurent durch Rectification bei steigender Temperatur in eine Reihe flüchtiger Oele zerlegen läßt, deren Siedepunkt zwischen  $80^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  liegt. Beim Kochen des bei  $150^{\circ}$  übergehenden Oeles mit Salpetersäure in einer Retorte, bis beinahe alle Säure übergegangen war, erhielt Laurent beim Erkalten des Rückstandes weiße Flocken von einer eigenthümlichen Säure, Ampelinsäure benannt; nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Sublimiren ist sie weiß und pulverig, stellt unter dem Mikroskop feine Nadeln dar, schmilzt über  $260^{\circ}$ , ist geruchlos, löst sich sehr wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in heißem Weingeist und Aether, auch in Schwefelsäure, woraus sie durch Wasser wieder abgeschieden wird, und bildet mit den Alkalien sehr lösliche Salze; die Zusammensetzung der auf dieselbe Weise aus dem zwischen  $130^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  übergehenden Oele dargestellten Säure läßt sich durch die Formel  $C_{14}H_6O_6$  ausdrücken. — Unter dem Namen Ampelin beschreibt Laurent ein Del aus dem Alaunschiefertheer, welches er aus dem zwischen  $200^{\circ}$  und  $280^{\circ}$  übergehenden Theil durch Behandlung mit Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Lösen in concentrirter Kalilauge und Zersetzung der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure erhielt und wahrscheinlich unreines Kreosot ist.

#### 7) Produkte von der Verkohlung des Caoutchoucs.

Das Caoutchouc giebt bei der trockenen Destillation ein sehr flüchtiges Brandöl, welches das beste Lösungsmittel des Caoutchoucs selbst ist und schon seit längerer Zeit für diesen Zweck in England unter dem Namen Caoutchoucine fabrikmäßig dargestellt wird; es ist ein Gemenge mehrerer flüchtiger, aber schwierig zu trennender Oele und von Himly, Trommsdorff, Gregory und Bouchardat, aber mit wenig übereinstimmenden Resultaten, untersucht worden.

Nach Himly ist das rohe Brandöl braun und von 0,87 spec. Gewicht; es brennt mit glänzender Flamme, hat einen unangenehmen Geruch und löst sich in Weingeist und Aether. Bei der fractionirten Destillation giebt es Produkte von sehr verschiedener Flüchtigkeit und Schwere. Das flüchtigste, bei  $33^{\circ}$  zu kochen beginnende Del ist farblos, von 0,65 spec. Gewicht, erregt bei der Verdunstung viel Kälte, löst Schwefel, Phosphor und Caoutchouc auf und wirkt nicht auf die Alkalimetalle; Himly hat es unpassend Faradayin genannt; es geht mit Chlor und Salzsäure Verbindungen ein und wird von Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Bildung einer graubraunen, harzigen Substanz zersetzt. Ueber  $95^{\circ}$  gehen eine Reihe farbloser, verbrennlicher und in Weingeist löslicher Oele über, die sich hauptsächlich wie das Faradayin verhalten, an Kali etwas Kreosot abgeben, mit Schwefelsäure etwas Cypion zu bilden scheinen und sämmtlich nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Aus dem zwischen  $140^{\circ}$  und  $280^{\circ}$  übergehenden Theil des Brandöles erhielt Himly durch wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge, Rectification über

Chlorcalcium (wobei nur das zwischen  $166^{\circ}$  bis  $174^{\circ}$  übergehende Del weiter behandelt wird), Sättigen des zuletzt zwischen  $168^{\circ}$  bis  $171^{\circ}$  übergehenden Deles mit Salzsäure in der Kälte, Lösung in Weingeist, Ausscheidung durch Wasser, Destillation über Aegfalk und Rectification über Kalium einen bestimmten Körper, welchen er Caoutchin benannt hat. Dieses ist wasserhell, im flüssigen Zustand von 0,748, im dampfförmigen von 4,461 spec. Gewicht, bei  $-39^{\circ}$  noch flüssig, siedet bei  $171,5^{\circ}$ , ist neutral, hat einen angenehmen Geruch und aromatischen Geschmack, löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether und Oelen und wirkt nur wenig auf Caoutchouc, besser auf Harze, Fette, Camphor u. s. w. lösend; es absorbiert Sauerstoffgas ohne sichtbare Veränderung und verharzt sich langsam an der Luft, wirkt aber nicht auf reducirbare Dryde. Durch Salpetersäure wird es in der Hitze verharzt; von Schwefelsäurehydrat wird es mit rothbrauner Farbe gelöst und dann freiwillig ein bei  $203^{\circ}$  siedendes, dem Steinöl ähnliches, und durch Wasser ein aromatisch riechendes Del abgeschieden; mit wasserfreier Schwefelsäure giebt es unter Entwicklung schwefeliger Säure Caoutchinschwefelsäure, die nicht krystallisirbar ist und in Wasser lösliche, unkrystallisirbare Salze bildet. Das Caoutchin ist der Formel  $C_7H_8$  entsprechend zusammengesetzt und bildet mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure braune, rauchende Flüssigkeiten, welche leichter als Wasser und nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, einen starken Geruch und edelhaften Geschmack besitzen, in Wasser wenig, in Weingeist, Aether und Oelen leicht löslich sind und durch Schwefelsäure, Chlor, Brom, Alkalien und Erden zersetzt werden; das chlorwasserstoffsäure Caoutchin ist nach der Formel  $C_{10}H_9Cl$  oder  $C_{10}H_8 + HCl$  zusammengesetzt. Durch die Einwirkung der Salzzeuger wird das Caoutchin unter Entwicklung der entsprechenden Wasserstoffsäure zersetzt; das Chlorcaoutchin ist gelblich, bei gewöhnlicher Temperatur schwerflüssig, in der Wärme leichtflüssig, von  $1,443^{\circ}$  spec. Gewicht und flüchtig, entläßt aber bei der Destillation immer etwas Salzsäure und geht allmählig in eine andere Chlorverbindung über; es hat einen stark ätherischen Geruch und einen brennenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, ohne Zersetzung in Schwefelsäure, auch etwas in rauchender Salpetersäure, die selbst in der Siedhize nicht zersetzend darauf wirkt, und wird nicht durch die kohlen-sauren, wohl aber durch die reinen Alkalien zersetzt und ein Del abgeschieden, welches weniger Wasserstoff als das Caoutchin enthält.

Bouchardat erhielt durch Verdichtung der Destillationsprodukte des Caoutchouc in mehreren mit einander verbundenen, stark erkältesten Flaschen in der letzten eine äußerst flüchtige, bei  $-20^{\circ}$  zum Theil krystallisirende, mit Schwefelsäure eupion liefernde Substanz, die bei  $+10^{\circ}$  das oben beschriebene Ditetryl, zwischen  $10^{\circ}$  und  $18^{\circ}$  aber einen in der Kälte nadelförmig krystallisirenden Körper, das Caoutchön, giebt; dieses ist sehr leicht, schmilzt bei  $-10^{\circ}$ , kocht bei  $+14^{\circ}$ , löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser, wird von Schwefelsäure geschwärzt und ist nach der Formel  $CH$  zusammengesetzt. Von gleicher Zusammensetzung fand Bouchardat das am wenigsten flüchtige Del der Caoutchoucdistillation, welches er Hevén benannt hat; es ist von 0,92 spec. Gewicht, kocht bei  $315^{\circ}$ , giebt durch Behandlung mit Schwefelsäure eine bei  $228^{\circ}$  siedende, eupion-ähnliche Flüssigkeit und verbindet sich mit den Salzzeugern unter Entwicklung der entsprechenden Wasserstoffsäuren.

Anhang.

Unverdorben will aus dem gereinigten Thieröl mehrere basische

Körper dargestellt haben, nämlich 1) das Odorin, welches ölähnlich und bei  $-25^{\circ}$  noch flüssig und über  $100^{\circ}$  flüchtig ist, basisch reagirt, in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und mit Säuren unkrystallisirbare neutrale und saure Salze bildet; 2) das Animin, welches ebenfalls ölähnlich, aber weniger flüchtig, in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und mit den Säuren unkrystallisirbare Verbindungen bildet; 3) das Dianin, welches eine den fetten Oelen ähnliche farblose Flüssigkeit und noch weniger flüchtig ist, schwach basisch reagirt, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich ist und mit den Säuren unkrystallisirbare Verbindungen bildet; 4) das Amolin, welches ölähnlich, schwerer als Wasser, farblos, stark basisch und wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und mit den Säuren nicht krystallisirbare Salze bildet; 5) das Fuscin, welches eine braune, harzähnliche, nicht in Wasser und Alkalien, leicht in Weingeist lösliche und mit den Säuren unkrystallisirbare Verbindungen bildende Substanz ist. — Nach Reichenbach verdanken diese Substanzen ihre alkalische Beschaffenheit einem Rückhalt von Ammoniak und sind Gemenge von Kreosot u. s. w.

#### Fuligo splendens, Glanzruß.

Diese bekannte Substanz bildet sich bei der unvollkommenen Verbrennung von organischen Materien und schlägt sich an den wärmeren Theilen der Schornsteine nieder. Der Glanzruß stellte eine glänzende, dichte, schwarze Masse dar, welche sich in mehr oder minder großer Menge in Wasser und Weingeist löst; nach Braconnot besteht er aus saurem Brandharz, zum Theil mit aus der Asche fortgerissenen Basen verbunden, Kohle, einem stickstoffhaltigen, extraktartigen Stoff, Humin und einer besonderen Materie, Asbolin benannt, welches man am besten aus dem Blätterruß (d. h. demjenigen Produkt der unvollkommenen Verbrennung, das sich an den kälteren Theilen der Schornsteine als eine pulverige, lockere, glanzlose Masse absetzt) erhält, indem man ihn mit Wasser auskocht, die Lösung verdampft, den Rückstand wieder in Wasser aufnimmt, die helle Lösung mit Salzsäure vermischt, den pechähnlichen Niederschlag mit Wasser auswäscht, dann damit auskocht, die Abkochung nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat verdampft, den Rückstand aber so oft in kochendem Wasser löst, bis sich dieses beim Erkalten nicht mehr trübt; dann wird der firnisartige Rückstand mit Weingeist erschöpft, der Auszug verdampft und der Rückstand mit Aether behandelt. Beim Verdunsten des Aether hinterbleibt das Asbolin als ein gelbes Del, welches leichter als Wasser und nicht flüchtig ist, ein ammoniakalisches Destillat giebt, mit Flamme brennt, einen scharfen und bitteren Geschmack besitzt und etwas in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, aber nicht in Terpenthinöl und fetten Oelen löslich ist; von Salpetersäure wird es mit rothgelber Farbe gelöst und beim Verdampfen damit in künstliches Bitter und etwas Oxalsäure verwandelt. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien dunkelroth gefärbt und von Gallustinktur, pomeranzenroth von Bleizucker und unter gleichzeitiger Reduction von salpetersaurem Silberoxyd reducirt. In dem Theil des Rußes, welcher sich bei der Verbrennung von Torf und Holz in einem Schornstein abgesetzt hatte, und durch Wasser von allen löslichen Theilen befreit, dann in kohlensaurem Alkali gelöst und hieraus durch Schwefelsäure wieder abgeschieden worden war, fand Mulder 64,40 Th. Kohlenstoff, 5,31 Th. Wasserstoff, 6,79 Th. Stickstoff und 23,50 Th. Sauerstoff.

Der Glanzruß ist schon früher als ein auflösendes und schweißtreibendes Mittel gegen Gicht angewendet und deshalb von der Pharm. univ., austriac. und badens. und dem Codex medic. hamb. in der Arzneiwissenschaft aufgenommen worden; nach letzterem soll er durch Wasser ausgezogen und die

Lösung zur Trockene verdunstet werden; über Tinctur. Fuliginis s. in den Tabellen.

Unter dem Namen Pyrothonid benützt man ein Produkt der unvollkommenen Verbrennung als äußerliches Mittel, welches auf die Weise erhalten wird, daß man in Cylinder gerolltes Papier oder Leinwand in einem offenen, mit kaltem Wasser umgebenen eisernen Kessel von oben anzündet und langsam herunterbrennen läßt, wobei sich eine braune, extraktartige, brenzlich riechende und schmeckende Masse an die kalten Wände niederschlägt; sie wird in Wasser gelöst, filtrirt und verdunstet, wo sie dann die Bestandtheile einer Rußlösung enthält, aber stickstofffrei ist.

#### A n h a n g.

##### Dem Weingeist analoge Verbindungen.

##### Fuselöle.

Mit diesem Namen bezeichnet man diejenigen ölartigen Körper, welche bei der Destillation gegohrener Flüssigkeiten besonders in dem Zeitpunkt übergehen, wenn der Weingeist größtentheils überdestillirt ist und dadurch der Siedpunkt des Rückstandes erhöht wird. Diese Oele hängen jedoch dem Weingeist sehr fest an und ertheilen den bei der Destillation gegohrener Flüssigkeiten zuerst übergehenden Theilen einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, welcher sich nicht durch bloße Rectification entfernen läßt; durch Behandlung mit Kohle oder zersezend wirkenden Stoffen erhält man nur den Weingeist frei von dem fremdartigen Geruch und Geschmack (s. Reinigung des Branntweins S. 957 und 958). — Ueber die Entstehung der Fuselöle ist man noch nicht im Klaren, indem sie Einige als präexistirende Bestandtheile der zur Gährung verwendeten vegetabilischen Stoffe, Andere aber als Produkte der Gährung betrachten. Bis jetzt sind insbesondere das Fuselöl des Kartoffel-, Wein- und Getreidebranntweins untersucht worden, während diejenigen, welche in anderen geistigen Flüssigkeiten enthalten sind und sehr oft den merkantillischen Werth derselben bestimmen, nur ihrem Geruch und Geschmack nach bekannt sind.

1) Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins, Kartoffelfuselöl, ist zuerst von Scheele beobachtet und von Pelletan, Dumas und Cahours genauer untersucht worden. Es geht zu Ende der Destillation des Kartoffelbranntweins als eine weißlich-trübe Flüssigkeit über, aus welcher sich in der Ruhe das Fuselöl mit Wasser und Weingeist verbunden abscheidet; es wird mehrere Male mit Wasser geschüttelt, dann über Chlorcalcium stehen gelassen und endlich der Destillation unterworfen, wobei man dasjenige als reines Fuselöl auffammelt, wenn der Siedpunkt auf  $132^{\circ}$  gestiegen ist. Es bildet im reinen Zustand eine sehr bewegliche, farblose, ölähnliche Flüssigkeit von 0,8124 spec. Gewicht, wird bei  $-19^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  fest und krystallinisch, verursacht auf Papier bald verschwindende Fettflecken, siedet bei  $132^{\circ}$ , ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauweißer Flamme, hat einen starken, anfangs nicht unangenehmen, später aber höchst eckelhaften, widrigen Geruch, verursacht als Dampf eingeathmet Brustbeugung, Reiz zum Husten und Erbrechen, schmeckt scharf und brennend, wird in Berührung mit Luft sauer und geht besonders schnell bei Berührung mit Platinmoir in Valbriansäure über, löst sich wenig in Wasser, dem es seinen Geruch mittheilt, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether, ätherischen und fetten Oelen, concentrirter Essigsäure, mit violetter rother Farbe und unter Bildung einer eigenthümlichen Doppelsäure in

Schwefelsäure, wird durch Salpetersäure und Chlor zerlegt, löst Jod, Schwefel und Phosphor ohne bemerkbare Veränderung auf und ist nach Dumas der Formel  $C_{10}H_{12}O_2$  entsprechend zusammengesetzt.

Cahours wies zuerst nach, daß das Kartoffelfuselöl eine dem Weingeist analoge Verbindung sei; er betrachtete es nach der von Dumas und Boullay über Weingeist und Aether aufgestellten Ansicht als das Bihydrat eines Kohlenwasserstoffes =  $C_{10}H_{10}$ , welchen er Amylen und das Fuselöl selbst Amylenbihydrat =  $C_{10}H_{10} + 2HO$ , benannte. Diese Analogie zwischen dem Fuselöl und Weingeist wurde noch in vielen anderen Fällen nachgewiesen, aber nach der neueren Ansicht über die Constitution der Aetherverbindungen als Radikal des Fuselöles und der davon abgeleiteten Verbindungen ein Kohlenwasserstoff =  $C_{10}H_{11}$  angenommen und Amyl benannt, wonach das Fuselöl als Amylorxydhydrat =  $C_{10}H_{11}O + HO$  betrachtet wird. Cahours, Gaultier de Claubry und Balard haben nachstehende Verbindungen dargestellt.

Amylen . . . . .	= $C_{10}H_{10}$
Paramylen . . . . .	= $C_{20}H_{20}$
Metamylen . . . . .	= $C_{30}H_{30}$
Amyl (hypothetisch) . . . . .	= $C_{10}H_{11}$
Amylorxyd, Fuseläther . . . . .	= $C_{10}H_{11}O$
Amylorxyd-Hydrat, Fuselgeist . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + HO$
„ salpetrigsaures . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + NO_3$
„ saures schwefelsaures . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + 2SO_3$
„ „ oralsaures . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + 2C_2O_3$
„ „ oralsaures . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + C_2O_3$
Dramylan . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + C_4H_2NO_5$
Amylorxyd, essigsaures . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + C_4H_3O_3$
„ saures, weinsteinsaures . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + 2C_4H_2O_5$
„ baldriansaures . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + C_{10}H_9O_3$
„ saures kohlenchwefelsaures . . . . .	= $C_{10}H_{11}O + 2CS_2$
Amylboryd? . . . . .	= $C_{10}H_{11}O_2$
Amylchlorür . . . . .	= $C_{10}H_{11}Cl$
Amylbromür . . . . .	= $C_{10}H_{11}Br$
Amyljodür . . . . .	= $C_{10}H_{11}J$
Amylsulfür . . . . .	= $C_{10}H_{11}S$
„ schwefelwasserstoffsaures . . . . .	= $C_{10}H_{11}S + HS$
Amylcyanür . . . . .	= $C_{10}H_{11}Cy$
Amylaldehyd? . . . . .	= $C_{10}H_{10}O_2$
Amylsäure (Baldriansäure) . . . . .	= $C_{10}H_9O_3$
Chloramylal . . . . .	= $C_{20}H_{17}Cl_3O_4$

Amylen, Paramylen und Metamylen bilden sich durch die Einwirkung wasserentziehender Substanzen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. s. w., auf das Kartoffelfuselöl. Wird dieses mit einer concentrirten Chlorzinklösung vermischt und der Destillation unterworfen, so erhält man ein Produkt, welches aus mehreren verschieden flüchtigen, aber gleichartig zusammengesetzten Delen besteht: das flüchtigste Del siedet bei  $60^\circ$ , hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 2,68 (berechnet 2,45) und löst sich nicht in Schwefelsäure; ein zweites Del siedet bei  $160^\circ$ , hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,9, riecht eigenthümlich schwach camphorartig und nach verändertem Terpenhöl; noch drei andere Delle, die durch die Einwirkung des Chlorzinks auf Fuselöl entstehen und immer = CH sind,

haben in Dampfform ein spec. Gewicht von 5,8, 7,3 und 7,7 und siedet zwischen 180° und 200°, 230° und 250°, 240° und 280° (Balard).

Amyloryd, Amyläther, Fuseläther bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei 170° siedet, geschmacklos ist, angenehm riecht und in Schwefelsäure mit rother Farbe löslich ist. (Claubry.)

Amylorydhydrat, Amylgeist, Fuselgeist, ist das oben beschriebene Kartoffelfuselöl, welches sich nach Cahours auch bei der Gährung der Runkelrübenmelasse bildet, und nach Balard einen Bestandtheil des Weinfuselöles ausmacht.

Salpetersaures Amyloryd, amyalsalpétrigsaures Aether, bildet sich neben Baldrianäther, Baldrianaldehyd und Cyanwasserstoffäther bei der Destillation des Fuselöles mit Salpetersäure und direkt bei der Einwirkung reiner salpétriger Säure auf Fuselöl und stellt eine schwach gelb gefärbte, in der Wärme dunklere Flüssigkeit dar, welche bei 96° siedet und in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,03 hat. (Balard.)

Saures schwefelsaures Amyloryd, Amylschwefelsäure, Fuselschwefelsäure, wird gebildet und erhalten, wenn gleiche Theile Fuselöl und Schwefelsäure vermischt werden (was unter Erhitzung, aber ohne Entwicklung von schwefeliger Säure stattfindet); die Flüssigkeit wird nach der Verdünnung durch Wasser mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, dann durch thierische Kohle entfärbt, mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdunstet, wo die Amylverbindung zuweilen in feinen Nadeln krystallisirt; sie wird durch Kochen mit Wasser zersetzt und bildet mit den basischen Dryden auflösbare Verbindungen. Das schwefelsaure Amyloryd-Kali krystallisirt in feinen, concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln oder Schuppen, hat einen sehr bitteren Geschmack und ist in Weingeist löslich; der schwefelsaure Amyloryd-Baryt krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, bitter schmeckenden Blättchen und löst sich mehr in heißem als in kaltem Weingeist. (Cahours.)

Saures oralsaures Amyloryd, Amyloralsäure, Fuseloralssäure, bildet sich bei der Einwirkung überschüssiger Dralsäure auf Fuselöl und stellt eine ölige, stark wanzenartig riechende Flüssigkeit dar; das Kalksalz krystallisirt in schönen rechteckigen Blättern mit Krystallwasser, welches sich nicht ohne Zersetzung entfernen läßt; das Silbersalz krystallisirt in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden, wasserfreien Blättchen. (Balard.)

Dralsaures Amyloryd, Amyloraläther, bildet sich bei der Destillation der sauren Verbindung und besitzt einen starken wanzenartigen Geruch; es zersetzt sich durch Wasser und Alkalien, wird durch wässriges Ammoniak in ein Dramid und Fuselöl zersetzt und geht bei der Einwirkung von gasförmigem oder in wasserfreiem Weingeist gelöstem Ammoniak in Dramylan über, welches undeutliche krystallinische Krusten bildet, in Weingeist löslich ist und durch Wasser zersetzt wird (Balard).

Essigsaures Amyloryd, Amylessigäther, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl und ein essigsaures Salz (nach Balard schon bei der bloßen Einwirkung von Essigsäure auf Fuselöl und dann ohne Nebenprodukte) und stellt eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser ist, bei 125° siedet, einen ätherartigen und aromatischen, dem Essigäther ähnlichen Geruch besitzt und nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Fuselöl u. s. w. löslich ist; es wird durch erhitzte Schwefelsäure und weingeistige Kalilösung zersetzt und geht

bei der Einwirkung von Chlor durch Substitution von Wasserstoff in essigsaures Chloramylen oder gechlortes essigsaures Amyloryd  $= C_{14}H_{12}Cl_2O_4$  oder  $C_{10}H_9Cl_2O + C_4H_3O_3$ , über, welches eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit darstellt, schwerer als Wasser ist, bei  $150^\circ$  gelb und bei der Destillation gänzlich zersezt wird, einen angenehmen Geruch hat, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht eine weitere Substitution des Wasserstoffes erleidet. (Cahours.)

Saures weinsteinsaures Amyloryd, Amylweinsteinsäure, Fuselweinsteinsäure, bildet sich beim Erhitzen des Fuselöles mit Weinsteinsäure; das Kalisalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und ist, wie die übrigen Salze, leicht zersezbar. (Balard.)

Baldriansaures Amyloryd, Amylbaldrianäther, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein oder Chromsaurem Kali auf Fuselöl und wurde von Dumas und Stas, die es zuerst beobachteten und als eine farblose, bei  $96^\circ$  siedende, durchdringend riechende, bitter schmeckende, und in Schwefelsäure lösliche Flüssigkeit beschrieben, als Amylaldehyd betrachtet, bis Balard durch das Verhalten gegen Kali nachwies, daß es nicht diese, sondern die zuerst genannte Verbindung sei, beide aber gleiche procentische Zusammensetzung haben.

Kohlen Schwefelsaures Amyloryd, Xanthamylsäure, bildet sich unter gleichen Umständen, wie die entsprechende Aethylverbindung und wird aus seinem Kalisalz durch Salzsäure abgeschieden, wo es nach Erdmann eine farblose oder bläugeliche, in reinem Wasser untersinkende, auf der Salzlauge schwimmende, ölige Flüssigkeit darstellt, welche sauer reagirt, brennbar ist, die Haut tief gelb färbt und einen sehr unangenehmen durchdringenden Geruch besitzt. Das Kalisalz krystallisirt in Schuppen, hat einen bitteren Geschmack und ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. (Balard.)

Amylbioryd, bildet sich in geringer Menge neben Amyloryd, Amylaldehyd und Amylen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl und stellt eine ätherisch riechende und stark, aber nicht bitter schmeckende Flüssigkeit dar. (Claubry.)

Amylchlorür, bildet sich nach Cahours bei der Destillation des Fuselöles mit Phosphorchlorid, nach Balard auch durch mehrmalige Destillation von Fuselöl über Salzsäure, und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei  $102^\circ$  siedet, mit grüner Flamme brennt, neutral und von ziemlich angenehmem Geschmack ist, nicht auf Silberlösung wirkt, in Wasser löslich ist und sich durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht in eine ziemlich bewegliche, farblose, stark camphorartig riechende Flüssigkeit verwandelt, welche nach der Formel  $C_{10}H_7Cl_3$  zusammengesetzt ist. (Cahours.)

Amylbromür, dargestellt durch Destillation von 15 Th. Fuselöl mit 8 Th. Brom und 1 Th. Phosphor, Waschen des Destillates, Entwässern durch Chlorcalcium und wiederholte Rectification, bildet eine farblose, daztliche Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser, licht- und luftbeständig, flüchtig und unzersezt destillirbar ist, mit grün gesäumter, ruhender Flamme brennt, aber schwer entzündlich ist, einen stechend knoblauchartigen Geruch und Geschmack besitzt, in Weingeist und Aether löslich und durch wässerige Alkalien schwierig, durch weingeistige Lösungen der Alkalien aber leicht zersezbar ist. (Cahours.)

Amyljodür, wie das vorige dargestellt, bildet eine farblose Flüssigkeit, die am Licht rothgelb wird, ist schwerer als Wasser, siedet bei  $120^\circ$ ,

brennt mit rother Farbe, ist schwer entzündlich, hat einen knoblauchartigen Geruch und Geschmack und verhält sich gegen Alkalien wie das vorige. (Cahours.)

Amylsulfür, bildet sich bei der Einwirkung von Einfach-Schwefelkalkium auf die Chlorverbindung und stellt eine bei  $216^{\circ}$  siedende, in höherer Temperatur zum Theil zerlegt werdende, insbesondere nach Zwiebeln riechende und schmeckende Flüssigkeit dar. (Balard.)

Schwefelwasserstoff-Amylsulfür, Amylmercaptan, bildet sich wie die analoge Aethylverbindung und stellt eine farblose, ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 0,835 spec. Gewicht dar, siedet bei  $117^{\circ}$  (Krutsch) bis  $125^{\circ}$  (Balard), hat einen durchdringenden zwiebelartigen Geruch, welcher nach Balard an den des Schwefelwasserstoffes erinnert, und verbindet sich mit Quecksilberoxyd unter Wärmeerwicklung zu einer blättrig- und strahlig-krySTALLINISCHEN, durchscheinenden, bei  $100^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden, etwas in siedendem Weingeist (nach Balard nicht) und Aether, nicht in Wasser löslichen, durch Kalilauge nicht zerlegt werdenden Masse, mit essigsaurem Bleioxyd zu einem gelben, terpenthinähnlichen Coagulum und mit schwefelsaurem Kupferoxyd zu einer grauen, klebrigen Masse. (Krutsch.)

Amylcyanür, bildet sich bei der Behandlung des oxalsauren Amyloxydes mit Cyankalium; Eigenschaften? (Balard.)

Amylaldehyd, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl und stellt eine farblose, bei  $96^{\circ}$  kochende, bitter schmeckende und durchdringend riechende, in Schwefelsäure lösliche Flüssigkeit dar. (Claubry.)

Amylsäure oder Baldriansäure bildet sich durch den Einfluß oxydierend wirkender Substanzen auf Fuselöl, (Cahours, Dumas und Staß, Balard.)

Chloramylal, scheint derjenige Körper zu sein, welcher sich bei der Sättigung des Fuselöles mit Chlor bildet und eine braune, ölarige, in Wasser unterstinkende, bei  $180^{\circ}$  siedende, nicht in Wasser und alkalischen Laugen, leicht in Weingeist und Aether lösliche und in diesen Lösungen erst nach längerer Zeit auf Silbersalze fallend wirkende Flüssigkeit darstellt. (Cahours.)

2) Das Fuselöl des Getreidebranntweins, Getreidefuselöl, scheidet sich gewöhnlich bei der Verdünnung des Branntweins mit Wasser aus oder setzt sich auf dem Destillationsrückstand talgartig als die von Gmelin unter den Namen Fuselcamphor beschriebene Substanz ab; es ist leichter als Wasser und 30procentiger Weingeist, gewöhnlich durch einen Kupfergehalt grünlich, in der Wärme leicht schmelzbar und dann gelb, verursacht zuweilen auf Papier einen Fettsfleck, hat einen sehr unangenehmen Geruch und Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, langsam in Aetzkalilauge und wird von frisch geglüheter Kohle absorbiert (Entfuselung des Branntweins).

Buchner bemerkte zuerst, daß bei der Sättigung des Branntweintrückstandes mit Kochsalz und weitere Destillation ein hellgelbes flüssiges Del von 0,835 spec. Gewicht erhalten werde, welches in der Kälte nicht erstarrt, und Mulder erhielt bei Anwendung von kohlensaurem Natron, statt des Kochsalzes, ein grüngelbes Del von 0,8854 spec. Gewicht, welches einen durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack hatte, in Weingeist und Aether löslich war, nicht von kohlensaurem Natron, wohl aber von Aetzkali unter Bildung von änanthsaurem Kali zerlegt wurde und hierbei ein Del auschied, welches ebenfalls einen scharfen, aber von dem rohen Del gänzlich

abweichenden, wasserfenchelartigen Geruch hatte; das rohe Del kochte bei 281°, wurde aber schon weit früher braun und näherte sich um so mehr der Zusammensetzung des Denanthsäureäthers, je öfter es destillirt wurde; das rohe Del fand Mulder der Formel  $C_{60}H_{53}O_7$  und das nach Wasserfenchel riechende, Kornöl, *Oleum silicum*, benannt, der Formel  $C_{42}H_{35}O_4$  entsprechend zusammengesetzt; bei der Abziehung der letzteren Formel von der ersteren bleibt  $C_{18}H_{16}O_3$  übrig, welches die Zusammensetzung des Denanthäthers ist. Später haben Mulder und Kolbe durch übereinstimmende Versuche dargethan, daß das Getreidefuselöl neben Denanthäther auch Margarinsäure enthalte.

3) Das Fuselöl des Weins und Franzbranntweins, Weinfuselöl, ist sehr oft untersucht worden; es schlägt sich zum größten Theil mit der Weinhefe nieder und kann aus dieser leicht gewonnen werden. Kreuzburg fand ein Del aus der Hefen von österreichischem Wein farblos, ziemlich flüchtig, von ätherartigem Geruch und mildem Geschmack, wenig in Wasser und leicht in Weingeist löslich, Sticker ein Del aus der Hefen von jenaischem Wein von 0,836 spec. Gewicht, dick, braun, von widrigem Geruch und Geschmack, bei 3,5° Stearopten abscheidend, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, und Deschamps aus Hefen von französischem Wein ein sauer reagirendes, scharfes Del; Liebig und Pelouze wiesen in diesem letzteren Del eine eigenthümliche Säure und ihre Aetherverbindung, Denanthsäure und Denanthäther, nach und erklärten hierdurch alle früheren Beobachtungen. Balard wies später in einem Weinfuselöl eine bedeutende Menge Amylorydhydrat (Kartoffelfuselöl) nach.

#### Fermentöle.

Mit diesem Namen bezeichnet man diejenigen flüchtigen Oele, welche bei der Gährung von Pflanzentheilen mit Wasser erhalten werden und in jenen nicht zuvor enthalten waren. Buchner beobachtete zuerst ein solches Del bei der Destillation eines 48 Stunden lang mit Wasser macerirten Herb. *Centaur. minor.*, erhielt jedoch nur wenige Tropfen des Fermentoleum *Centaurii minoris*; die wässrige Lösung hat einen durchdringenden und belebenden, in der Nähe jedoch zu starken Geruch, welcher Reiz in Nase und Augen erzeugt und sich schnell im Zimmer verbreitet, ist von flüchtig brennendem Geschmack, reagirt vorübergehend sauer, entfärbt Jodstärkmehl, bräunt die grüne Lösung des mangansauren Kali und reducirt bei Zusatz von etwas Ammoniak und Erwärmung salpetersaures Silberoryd. Später wurde von Bley ein Fermentoleum *Marrubii* und *Farfarae* dargestellt; letzteres war gelblich, ungemein flüchtig, leichter als Wasser, von kräftig aromatischem Geruch und balsamisch aromatischem, nicht kühlendem oder brennendem Geschmack, schwach sauer und wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich; es verpuffte nicht mit Jod, löste sich mit gelber Farbe in kalter Schwefelsäure, bildete mit Aetkali und Aetgammoniak seifenartige Verbindungen, war sehr entzündlich und brannte mit weißer, später mehr röthlicher und ruhender Flamme. Fermentoleum *Trifolii fibrini* ist nach Bley dem vorigen ähnlich, hat aber einen brennenden Geschmack. Fermentoleum *Vitis viniferae e foliis* ist nach Bley blaßgelb, von Weinblüthen und Reseda ähnlichem Geruch und leichtem, sehr flüchtigem, brennendem und gewürzhaftem Geschmack, reagirt sauer, löst sich in Wasser, Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, nicht in Schwefelkohlenstoff und Kreosot, bildet mit Ammoniak ein Liniment und mit Kalilauge eine klare Lösung, wird ohne Zersetzung von Essigsäure und Salzsäure gelöst, von Schwefelsäure gebräunt und von Salpetersäure unter Erhitzung in ein blaßgrünes Harz verwandelt. Fermentoleum *Millefolii*, *Echii vulgaris* und

Urticae urentis zeigen nach Bley den anderen analoge Eigenschaften, eben so Fermentoleum Plantaginis und Salicis, welche gleichfalls von Bley dargestellt worden sind.

#### Glycerin, Glycerolorydhydrat.

Dieser von Scheele entdeckte und unter dem Namen Delsüß oder Delsücker beschriebene Körper ist ein Bestandtheil der Fettarten, wie zuerst von Chevreul nachgewiesen wurde. Pelouze zeigte später, daß sich das Glycerin wie der Weingeist als das Hydrat eines organischen Radikalorydes, des Glycerolorydes betrachten lasse.

Das Glycerin findet sich in den fetten Oelen und Talgarten an Stearinsäure, Margarinsäure und Elainsäure gebunden; man trennt es von diesen auf die Weise, daß man sie mit starken basischen Körpern und Wasser längere Zeit im Sieden erhält, bis eine vollkommene Verseifung statt gefunden hat, und hierauf die gebildete Verbindung mit Schwefelsäure oder Weinsäure zersetzt. Die hierdurch abgeschiedene Fettsäure schwimmt auf der wässerigen Flüssigkeit, welche außer dem gebildeten schwefelsauren und weinsäurehaltigen Salz das Glycerin gelöst enthält; durch Verdunsten dieser Flüssigkeit und Behandlung des Rückstandes mit Weingeist, in welchem das Glycerin, aber nicht das Salz löslich ist, wird es rein erhalten. In den pharmaceutischen Laboratorien kann man das Glycerin sehr bequem, rein und in der größten Menge bei der Bleipflasterbereitung gewinnen; wird nämlich Olivenöl mit Bleioryd und Wasser gekocht, so zersetzt sich das im Olivenöl vorherrschende elainsäure Glyceroloryd, daß die Elainsäure von dem Bleioryd, das frei gewordene Glycerin von dem Wasser aufgenommen wird; die wässerige Flüssigkeit enthält zugleich etwas Bleioryd und einen färbenden Stoff gelöst und wird zuerst mit Schwefelwasserstoff, dann mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat, zuletzt im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunstet.

Das Glycerin bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von 1,252 bis 1,27 spec. Gewicht, ist nicht für sich, aber in geringer Menge mit Wasserdämpfen flüchtig, brennt bei der Erhitzung an der Luft mit leuchtender Flamme, ist geruchlos, schmeckt sehr süß, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether, und ist nicht gährungsfähig; die wässerige Lösung hält sich in offenen oder verschlossenen Gefäßen unverändert.

Nach Pelouze ist das Glycerin der Formel  $C_6H_8O_6$  entsprechend zusammengesetzt und als Glycerolorydhydrat =  $C_6H_7O_5 + HO$  zu betrachten. Wird es mit Platinmohr angerührt, so tritt nach J. W. Döbereiner Erhitzung und Sauerstoffabsorption ein, saure Dämpfe werden ausgestoßen und es bildet sich eine Säure, Glycerolsäure ( $=C_6H_6O_8?$ ), welche nicht flüchtig, unkrystallisirbar und in Weingeist löslich ist und auf salpetersaures Silber und Quecksilber reducirend wirkt. Durch Salpetersäure wird das Glycerin in Oxalsäure, durch Schwefelsäure und Manganyperoxyd in Ameisensäure und Kohlensäure, und durch Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in die Hydrate der Essigsäure und Ameisensäure [ $(C_2H_3O_3 + HO) + (C_2HO_3 + HO) = C_6H_6O_8$ ] verwandelt; es reducirt beim Kochen schwefelsaures Kupferoxyd. Das Glycerin löst in der Wärme Bleioryd, alle zerfließlichen Salze, schwefelsaures Kali, Natron und Kupferoxyd und salpetersaures Kali und Silberoxyd auf, geht mit Kali, Baryt und Schwefelsäure Verbindungen ein, löst Jod ohne bemerkbare Veränderung in reichlicher Menge mit orangegelber Farbe auf und wird durch Chlor und Brom in chlor- und bromhaltige Körper verwandelt.

Das saure schwefelsaure Glyceroloryd oder Glycerinschwefelsäure erhält man beim Vermischen des Glycerins mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure; die Verbindung findet unter beträchtlicher Erhitzung, aber ohne Färbung statt; die Mischung wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Filtrat bis zu einer syrupähnlichen Flüssigkeit verdunstet, der in der Kälte auskrystallisirende glycerinschwefelsaure Kalk mehrere Male umkrystallisirt und dann durch Oxalsäure zersetzt. Es bildet eine sehr saure Flüssigkeit, welche schon in gelinder Wärme wieder in Glycerin und Schwefelsäure zerfällt, die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen zersetzt, auf Blei-, Baryt- und Kalksalze nicht fällend wirkt, nach der Formel  $C_6H_7O_5 + 2 SO_3 + HO$  zusammengesetzt ist und mit den Basen lösliche, krystallisirbare und in der Siedhize leicht zersetzende Salze bildet. Der schwefelsaure Glyceroloryd-Kalk =  $CaO + C_6H_7O_5 + 2 SO_3$ , krystallisirt in farblosen Blättchen oder Nadeln, ist in seinem halben Gewicht Wasser, nicht in Weingeist und Aether löslich, hat einen bitteren Geschmack und wird zwischen 140 bis 150° unter Entwicklung eines unangenehm riechenden, die Augen zum Thränen reizenden Dampfes (Acrolein) und mit Rücklassung von Kohle und schwefelsaurem Kalk zersetzt.

Saures phosphorsaures Glyceroloryd, Glycerolphosphorsäure, findet sich nach Goble an Ammoniak gebunden im Eigelb und entsteht wie die schwefelsaure Verbindung.

Das Glycerinbromid =  $C_6H_5Br_{1,5}O_5$ , bildet sich beim Lösen des Broms in Glycerin und stellt eine sehr schwere, blattige, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, welche in Weingeist und Aether löslich ist und durch Alkalien unter Bildung einer eigenthümlichen Säure zersetzt wird. Die entsprechende Chlorverbindung bildet sich bei der lang andauernden Einwirkung von Chlor auf Glycerin und bildet einen weißen, festen, flockigen, unangenehm ätherartig riechenden und sauer, bitter, zusammenziehend schmeckenden Körper.

Nach Redtenbacher (s. oben Produkte der Verkohlung fester Körper) ist möglich, daß in den Fettarten nicht Glyceroloryd, sondern Acryloryd enthalten ist, auch stimmen die Resultate der Analysen des Claidins, Myristins und Palmittins nicht mit der Annahme von Glycerolorydverbindungen. Bis jetzt ist aber dessen Vermuthung noch nicht bestätigt worden, weshalb die Fettarten hier noch als Glycerolorydverbindungen beschrieben werden. Von diesen sind bis jetzt untersucht:

Stearinsaures Glyceroloryd, Stearin, macht den Hauptbestandtheil der sog. Talgarten aus und wird am leichtesten aus Hammeltalg gewonnen, wenn man diesen im Wasserbad schmilzt, mit der 8 bis 10fachen Menge Aether vermischt und dann erkalten läßt, wo die Flüssigkeit gewöhnlich zu einem festen Brei von Krystallen erstarrt, der ausgepreßt und mit Aether gewaschen wird. Das Stearin bildet weiße, perlmutterglänzende, weich, aber nicht fettig anzufühlende Blättchen, schmilzt bei 60° bis 62° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer festen, nicht krystallinischen, aber pulverisirbaren Masse erstarrt, giebt bei der trocknen Destillation Acrolein, Margarinsäure und Margaron, löst sich nicht in Wasser, in 6 bis 7 Theilen siedendem wasserfreiem, weniger leicht in wasserhaltigem Weingeist, und wird in großer Menge von siedendem Aether aufgenommen, welcher beim Erkalten nur  $\frac{1}{225}$  in Auflösung behält; es ist nach Liebig und Pelouze der Formel  $C_{78}H_{154}O_2 + 2 HO + 2C_{70}H_{137}O_2$  entsprechend zusammengesetzt, in welcher noch die früher für die Stearin-

säure (seht =  $C_{68}H_{66}O_5$ ) aufgestellte angenommen ist. Das Stearin besitzt schwach saure Eigenschaften, indem es schon in der Kälte die löslichen kohlenfauren Alkalien zersetzt, giebt beim Kochen mit ägenden Alkalien stearinsäure Salze und frei werdendes Glycerin, wird durch Salpetersäure in Margarinsäure, Korksäure, Bernsteinsäure und einen in Salpetersäure löslichen flüssigen Körper verwandelt und giebt mit Schwefelsäure, unter Abscheidung der Stearinsäure, saures schwefelsaures Glyceroloryd.

Margarinsäures Glyceroloryd, Margarin, ist im reinen Zustand noch unbekannt; es findet sich nach Chevreul im Olivenöl und Menschenfett und wird aus letzterem mit Elain verbunden erhalten, wenn man es in siedendem Weingeist löst und die beim Erkalten sich abscheidenden weißen Gruppen durch Krystallisation aus Weingeist reinigt; es krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten mit platter Oberfläche, löst sich in Weingeist und Aether und giebt bei der Verseifung elainsäures und margarinsäures Alkali. Aus Olivenöl erhält man nach Pelouze und Boudet eine chemische Verbindung von margarinsäurem und elainsäurem Glyceroloryd, wenn man den bei  $3^{\circ}$  bis  $4^{\circ}$  fest gewordenen Theil auspresst und durch Umkrystallisation aus Weingeist reinigt; diese Verbindung ist von 0,968 spec. Gewicht und schmilzt bei  $20^{\circ}$ .

Anmerkung. Mit dem Namen Margaramid bezeichnet Boullay diejenige Substanz, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Oele und Fette bildet. Dieses wird aus dem mit wasserfreiem Ammoniak gesättigten oder mit einer weingeistigen Ammoniaklösung vermischten Oel oder aus einem lange Zeit gestandenen Liniment durch Erhitzung zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks, Lösen in kochendem Wasser, Erkaltenlassen und Lösen des abgetriebenen festen Theiles in kochendem Weingeist erhalten und scheidet sich nach wiederholten Umkrystallisationen aus Weingeist in Nadeln oder in warzigen, durchscheinenden Anhäufungen ab; nach dem Schmelzen im Wasserbad ist es weiß, fest, etwas weniger consistenz als das Wachs, bei  $60^{\circ}$  schmelzbar, mit leuchtender Flamme brennbar, völlig neutral, gar nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und nach der Formel  $C_{34}H_{35}NO_2$  zusammengesetzt, also Margarinsäure =  $C_{68}H_{66}O_6$ , in welcher 2 O durch 2  $H_2N$  vertreten sind; verdünnte Alkalien wirken nicht verändernd, durch concentrirte entstehen in der Wärme unter Entwicklung von Ammoniak margarinsäure Salze; in Schwefelsäure löst es sich bei  $100^{\circ}$  mit rother Farbe und erstarrt damit beim Erkalten; durch Salpetersäure wird es in der Kälte nicht verändert, in der Hitze entwickelt sich salpetrige Säure und beim Erkalten scheidet sich der unzersetzte Theil mit vermehrter Consistenz und mit Perlmutterglanz ab.

Elainsäures Glyceroloryd, Elain, Olein, ist ebenfalls im reinen Zustand noch unbekannt; es macht den Hauptbestandtheil der fetten Oele aus und findet sich in den meisten Fettarten. Aus den Schmalz- und Talgarten erhält man es dadurch, daß man diese mit kochendem Weingeist behandelt, die Lösung erkalten läßt und die von dem abgetriebenen Theil abgegossene Flüssigkeit verdunstet, das zurückbleibende Oel aber einige Zeit mit Wasser im Sieden erhält, wodurch riechende und färbende Stoffe entfernt werden. Nach Kerwyk erhält man das Elain noch reiner, wenn man Olivenöl mit seinem halben Gewicht mäßig starker Natronlauge vermischt, unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang stehen läßt, dann schwachen Weingeist zusetzt und bis zum Sieden erhitzt, wobei sich die gebildete harte

Seife löst, das Elain aber obenauf schwimmt und durch nochmalige Behandlung mit Weingeist und Siehenlassen über Chlorcalcium gereinigt wird. Das Elain stellt eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von 0,90 bis 0,92 spec. Gewicht dar, erstarrt erst bei sehr niedriger Temperatur, aber um so eher, je mehr es Margarin oder Stearin beigemischt enthält, wird an der Luft durch Sauerstoffabsorption und unter Entwicklung von Kohlenensäure dicklich, zerfällt bei der trocknen Destillation in Elainsäure und in die Zersetzungprodukte derselben und des Glycerins, löst sich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, ist ein Lösungsmittel der Benzoesäure und der meisten übrigen sublimirbaren organischen Säuren, zerfällt durch Behandlung mit Alkalien und andern Metallyoxyden in Elainsäure und Glycerin, mit Hyperoxyden in Elainsäure, Ameisensäure und Kohlenensäure, geht durch salpetrige Säure oder salpetersaures Quecksilberoxydul in elaidinsaures Glyceroloryd über, wird durch concentrirte Salpetersäure in Korksäure und die S. 507 aufgeführten Zersetzungprodukte der Elainsäure verwandelt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Schwärzung, Bildung von Glycerinschwefelsäure und Abscheidung von Elainsäure, und wird durch concentrirte Salzsäure nicht bemerklich verändert.

Elainsaures und stearinsaures Glyceroloryd, macht nach Pelouze und Boudet den festen Theil der Cacaobutter (s. Band 1. S. 705) aus, ist weiß, ziemlich hart, bei 39° schmelzbar und zerfällt durch Behandlung mit Alkalien in stearinsaures und elainsaures Alkali und in Glycerin.

Elaidinsaures Glyceroloryd, Elaidin, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder salpetersaurem Quecksilberoxydul auf die schmierig bleibenden Oele und wurde von Boudet entdeckt. Man erhält es am leichtesten durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Baumöl, Behandlung der nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur fest gewordenen Masse mit siedendem Weingeist, um sie von einer gelben Materie zu befreien, starkes Pressen der weiß gewordenen Masse zwischen Filzpapier, Lösen des trocknen Rückstandes in warmem Aether und Abkühlung der Lösung auf 0° oder Vermischung mit Weingeist, wobei sich reines Elaidin abscheidet. Es ist blendend weiß, undeutlich krystallinisch, bei 32° (Meyer) bis 36° (Boudet) schmelzbar, löst sich nicht in Wasser, in 200 Theilen siedendem Weingeist, ist von 0,8978 spec. Gewicht, löst sich sehr leicht in Aether und besteht nach Meyer aus 78,4 Th. Kohlenstoff, 12,0 Th. Wasserstoff und 9,6 Th. Sauerstoff: bei der trocknen Destillation zerfällt es in brennbare Gasarten, Acrolein, unveränderte Elaidinsäure und in Fettsäure, durch Alkalien in Elaidinsäure und Glycerin, und durch fortgesetzte Einwirkung von rauchender Salpetersäure in eine neue, nicht an Glyceroloryd, sondern an Ammoniak gebundene Säure.

Palminsäures Glyceroloryd oder Palmin bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Ricinusöl (s. Bd. 1. S. 701) und wird durch Lösen der fest gewordenen Masse in siedendem Weingeist beim Erkalten der Lösung in kleinen, undeutlich krystallinischen Körnern erhalten. Es ist im reinen Zustand weiß, schmilzt bei 62°, erstarrt beim Erkalten zu einer nicht krystallinischen, harzartigen, zerbrechlichen Masse, löst sich nicht in Wasser, verbreitet aber beim Kochen damit einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch, ist bei 30° in seinem doppelten Gewicht Weingeist und sehr leicht in Aether löslich, zerfällt bei der trocknen Destillation in ein flüchtiges Del und eine nicht flüchtige, ölartige, mit Magnesia ein festes und in Weingeist

lösliches Salz bildende Säure und wird bei der Behandlung mit Alkalien in Glycerin und Palminsäure zerlegt. Diese erhält man durch Behandlung des mit Aetzlauge erhaltenen Seifenleims mit einer Quantität Kochsalz, Lösen der abgetriebenen Seife in Wasser, nochmalige Ausscheidung durch Kochsalz, Zerlegung durch Weinsäure, Lösen der abgetriebenen Säure in kaltem Weingeist und freiwillige Verdunstung an der Luft in weißen, seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 50° schmelzen und sich mit großer Leichtigkeit in Weingeist und Aether lösen; bei der trocknen Destillation geht unter Entwicklung eines starken eigenthümlichen Geruches zuerst ein öartiger, beim Erkalten butterartig erstarrender Körper und zuletzt ein gelbes brenzliches Del über; beim Erhitzen des Destillates mit Wasser erhält man ein flüchtiges Del und im Rückstand bleibt eine Säure, die unveränderte Palminsäure zu sein scheint. Die Palminsäure bildet mit Natron ein neutrales und ein saures Salz und mit Silberoxyd einen weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag; palminsaures Aethyloxyd scheint diejenige Substanz zu sein, welche sich häufig bildet, wenn siedender Weingeist mit Palminsäure gesättigt wird, wo eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche schwimmt.

Buttersaures Glyceroloryd oder Butyrin, ist nach Chevreul in der Butter enthalten, schwach gelblich, bei + 19° sehr flüchtig, riecht nach erhitzter Butter, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und zerfällt bei der Verseifung in Glycerin, Margarinsäure und Buttersäuren (s. S. 508 bis 509). Künstlich ist es von Pelouze und Geli's auf die Weise dargestellt worden, daß sie ein Gemenge von Buttersäure, Glycerin und Schwefelsäure mit Wasser verdünnten, wo es sich als ein leichtes gelbliches Del auf der Oberfläche abschied, oder in ein Gemische von Buttersäure und Glycerin salzsaures Gas leiteten.

Myricin saures Glyceroloryd oder Myricin macht den Hauptbestandtheil der Muskatbutter (s. Bd. 1. S. 707) aus und wird nach Playfair auf die Weise rein dargestellt, daß man jene mit kaltem Weingeist erschöpft, den Rückstand stark auspreßt, dann in warmem Aether auflöst, erkalten läßt und das abgetriebene Myricin so oft aus Aether umkrystallisirt, bis es beim Pressen zwischen Papier kein flüssiges Fett mehr abgibt. Es krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 31° zu einem durchsichtigen Del, giebt bei der trocknen Destillation Acrolein, keine Fettsäure, löst sich in allen Verhältnissen in heißem Aether, minder leicht in wasserfreiem Weingeist und läßt sich nur schwierig mit Alkalien verseifen; es besteht nach Playfair aus 75,6 Th. Kohlenstoff, 12,2 Th. Wasserstoff und 12,2 Th. Sauerstoff.

Palmitinsäures Glyceroloryd oder Palmitin, findet sich in der Palmutter (s. Bd. 1. S. 708 bis 709) und wird auf die Weise erhalten, daß die zwischen Leinwand ausgepreßte Palmutter 6 bis 7mal mit siedendem Weingeist behandelt wird, wobei das Palmitin ungelöst bleibt und durch wiederholte Krystallisation aus Aether und Pressen zwischen Filzpapier gereinigt wird. Es krystallisirt in glänzend weißen, sehr feinen mikroskopischen Nadeln, schmilzt bei 48°, gefest beim Erkalten zu einer wachsähnlichen, ganz unkrystallinischen Masse, welche hart und zu Pulver zerreiblich ist, löst sich wenig in kochendem Weingeist, sehr leicht in heißem Aether und besteht nach Stehhouse aus 76,7 Th. Kohlenstoff, 12,1 Th. Wasserstoff und 11,2 Th. Sauerstoff.

## Aethal, Cetylorydhydrat.

Der Aethal wurde von Chevreul als ein Bestandtheil des Wallrathes (s. Bd. 1. S. 796) erkannt und auf die Weise dargestellt, daß man gleiche Theile Wallrath und Kalihydrat mit ihrem gleichen Gewicht Wasser bei 50° bis 90° mehrere Tage digerirt, die gebildete Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die abgeschiedene Fettmasse mit Wasser wäscht, dann mit überschüssigem Barytwasser kocht, wodurch unlöslicher, elainsaurer und margarinsaurer Baryt gebildet wird, hierauf mit kaltem Weingeist behandelt, welcher den Aethal löst, die Lösung verdunstet und den Rückstand durch Umkrystallisation aus Aether reinigt. Dumas und Peligot bringen den schmelzenden Wallrath mit grobgepulvertem Kalihydrat in Berührung, zerlegen durch überschüssige Salzsäure in Siedhige, behandeln das abgeschiedene Del nochmals mit Kalihydrat und dann mit Salzsäure, digeriren das Del mit Kaltmilch, ziehen den Aethal mit kaltem Weingeist aus u. s. w. und reinigen zuletzt durch Destillation.

Der Aethal krystallisirt aus der heißen weingeistigen Lösung in kleinen Blättchen, schmilzt bei 48°, erstarrt beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern, beim raschen Abkühlen zu einer weißen, festen, krystallinischen Masse, ist für sich oder mit Wasserdämpfen leicht verdampfbar und unzerlegt flüchtig, verbrennt an der Luft erhitzt wie Wachs, hat keinen Geruch und Geschmack, ist neutral, löst sich nicht in Wasser, leicht in warmem Weingeist und in Aether, geht im reinen Zustand keine Verbindung mit Alkalien ein, wird durch Salpetersäure zerlegt und bildet mit Schwefelsäure eine Verbindung. Der Aethal ist nach Chevreul der Formel  $C_{32}H_{34}O_2$  entsprechend zusammengesetzt; dieser Chemiker machte schon auf die Analogie dieser Formel mit der des Weingeistes aufmerksam und Dumas und Peligot betrachteten ihn in Folge mehrerer Untersuchungen als ein dem Weingeist entsprechendes Dihydrat reines Kohlenwasserstoffes des Cetens  $= C_{32}H_{32}$ . Mit der neueren Ansicht über die Constitution des Weingeistes hat man ein hypothetisches Radikal für den Aethal, das Cetyl  $= O_{32}H_{33}$ , und ein hypothetisches Dryd desselben, das Cetyloryd  $= C_{32}H_{33}O$ , angenommen und betrachtet nun den Aethal als Cetylorydhydrat  $= C_{32}H_{33}C + HO$ .

Das saure schwefelsaure Cetyloryd oder die Aethalschwefelsäure ist im reinen Zustand unbekannt; wird Aethal und Schwefelsäure vermischt, was unter Wärmeentwicklung statt findet, die Mischung in Weingeist gelöst und mit einer weingeistigen Kalilösung vermischt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali abfiltrirt und verdunstet, so erhält man schwefelsaures Cetyloryd-Kali  $= KO + C_{32}H_{32}O + 2SO_3$ , welches nach mehrmaliger Umkrystallisation und Waschen mit Aether, wodurch der freie Aethal entfernt wird, in dünnen, vollkommen weißen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt.

Die Cetylsäure  $= C_{32}H_{31}O_3 + HO$  vergl. S. 511.

Das Cetylchlorür  $= C_{32}H_{33}Cl$  bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Aethal; seine Eigenschaften sind nicht angegeben.

Das Ceten  $= C_{32}H_{32}$ , wird durch mehrmalige Rectification von Aethal über wasserfreie Phosphorsäure erhalten und bildet eine farblose, ölarartige, auf Papier Fettflecke verursachende Flüssigkeit, siedet bei 275°, ist in Dampfform von 8,007 spec. Gewicht, entzündlich und brennt mit rufsender Flamme, löst sich nicht in Wasser und mischt sich leicht mit Weingeist und Aether.