

ANNALEN DER PHARMACIE.

XV. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber den Holzgeist und die verschiedenen ätherartigen Verbindungen, welche er bildet;

von den Herren *J. Dumas* und *E. Peligot*.

Die zahlreichen und merkwürdigen Producte, welche bei der Destillation des Holzes entstehen, sind in der neueren Zeit von verschiedenen Chemikern aufmerksam untersucht worden. Wir wollen unsererseits nochmals die Aufmerksamkeit der Chemiker für eine dieser Materien in Anspruch nehmen, welche man nach einander mit den Namen *Pyro-Holzäther*, *Holzgeist*, (*Esprit pyro-xilique*) belegt hat. Wir fanden an diesem Körper alle Eigenschaften eines wahren, mit dem gewöhnlichen Alkohol isomorphen Alkohols.

Der Holzgeist findet sich in dem wässerigen Product der Destillation des Holzes aufgelöst. Um ihn daraus abzusecheiden destillirt man die Flüssigkeit, nachdem man durch Abgießen den Theer möglichst entfernt hat, $\frac{1}{10}$ vom Ganzen ab und unterwirft das zuerst Uebergegangene mehreren Rectificationen, wie wenn man Branntwein rectificiren wollte. Um die Rectification zu beschleunigen, kann man etwas gebrannten Kalk in die Destillirblase geben.

Das rohe Product, wie man es in Holzeessigfabriken bekommen kann, enthält flüchtiges Oel, essigsaures Ammoniak und eine Materie, welche sich an der Luft sehr leicht braun färbt. Alle diese Materien verschwinden bei der Rectification über Kalk, und man wird überrascht von der großen Menge Ammoniak, welche sich bei Zusatz des Kalks entwickelt.

Der Holzgeist ist rein, wenn er sich nicht mehr an der Luft färbt, sich in allen Verhältnissen ohne Trübung mit Wasser mischen läßt, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen schwarzen Niederschlag mehr gibt, und nicht auf die Reactionspapiere wirkt. Der Holzgeist enthält dann nur noch Wasser, von welchem er sich, da sein Siedpunct niedrig ist, besonders durch Zusatz von gebranntem Kalk trennen läßt.

Um diese allgemeinen Angaben zu vervollständigen, wollen wir die Einzelheiten der Darstellung einer Portion Holzgeist beschreiben, welche wir in der Fabrik des Hrn. Lemaire in Choisy-le-Roi ausführten.

Von 4 Hectolitern roher, sorgfältig decantirter Säure destillirten wir über freiem Feuer ungefähr 30 Litres ab. Die Flüssigkeit war sehr sauer, gelblich gefärbt, etwas trübe, zeigte 0° am Areometer und ließ kein freies Oel erkennen.

Sie wurde mit gebranntem Kalk vermischt, wobei sie eine große Menge Ammoniak entwickelte, und im Wasserbade abgezogen, was mit dem Destillat nochmals wiederholt wurde. Das Product dieser zweiten Rectification siedete bei 90° C., brannte wie schwacher Alkohol, und setzte nach einigen Tagen ein braunrothes Pulver ab, welches man absonderte. Die Flüssigkeit enthielt viel freies Ammoniak. Sie ward deshalb mit Schwefelsäure gesättigt, wobei sich augenblicklich Theer absetzte, und dann einer neuen Rectification im Wasserbade unterworfen, wobei man das etwa 2 Litres betragende Destillat fractionirte. Das zuerst Uebergegangene siedete bei 70°, das 2te bei 80°. Beide trübten sich bei Zusatz von

Wasser. Zwei wiederholte Rectificationen über ein gleiches Gewicht gebrannten und gepulverten Kalks lieferten nun den Holzgeist rein.

Wir glauben nach diesem Versuch, daß die wässerigen Producte der Destillation des Holzes ungefähr $\frac{1}{100}$ Holzgeist enthalten, denn wir erhielten $\frac{1}{200}$ in obigem Versuch, welcher so viele Ursachen zu einem Verlust enthielt. Das wahre Verhältniß kann nur auf eine ähnliche Weise ermittelt werden, wie man den Wein auf seinen Alkoholgehalt prüft, und man wird es dann wohl, je nach den die Destillation begleitenden Umständen wechselnd, finden. Der Destillirapparat von Cellier Blumenthal würde vortheilhaft zur Rectification dieses Geistes angewendet werden können und die beschriebenen Behandlungsweisen unnöthig machen; allein in Ermangelung eines solchen Apparates kann man sich den Holzgeist in einer gewöhnlichen Destillirblase nach unserm Verfahren rein darstellen. Die Zeit wird lehren, ob der Holzgeist als Handelsproduct angesehen zu werden verdient, und ob es der Mühe werth ist, wie zur Destillation des Weins, Destillationsgeräthe anzuschaffen.

Nach sehr verwickelten Methoden gelang es Hrn. Molletat, einem unserer geschicktesten Fabrikanten, reinen und beinahe wasserfreien Holzgeist im Großen darzustellen. Seiner Gefälligkeit verdanken wir das zu unserer Untersuchung nöthige Material, und setzen ihm hier öffentlich unsern Dank.

Wegen der Ausdehnung des Gegenstandes wurden wir genöthigt, unsere Abhandlung in mehrere Theile einzutheilen. Wir werden in dem ersten diejenigen Körper beschreiben, welche den wohlbekannten Verbindungen des gewöhnlichen Alkohols gleichen, und so die wahre Theorie des Holzgeistes festzustellen suchen; in dem 2ten Theile die Geschichte der Verbindungen des Holzgeistes geben, deren entsprechende Alkoholverbindungen nicht hinlänglich studirt sind; und end-

lich, wenn es uns die Umstände erlauben, die Verbindungen des Holzgeistes mit denen des Alkohols hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften vergleichen.

Méthylèn.

Wir geben den Namen Methylen *) einem Radical, dessen Supposition unvermeidlich ist, wenn man alle Verbindungen, welche wir zu beschreiben haben, auf eine gemeinschaftliche Theorie zurückführen will. Dieses Radical ist ein Kohlenwasserstoff, und zwar der einfachste unter allen, denn jedes Volumen desselben enthält ein Volumen von jedem seiner Elemente, wonach er folgende Zusammensetzung besitzt:

4 At. Kohlenstoff	=	153,05	85,95
4 » Wasserstoff	=	25,00	14,05
<hr/>			
1 At. Methylen	=	178,05	100,00

Das Methylen, der Doppelt-Kohlenwasserstoff und der Kohlenwasserstoff des Hrn. Faraday wären hiernach 3 isomerische Körper, in welchen die Anzahl der Atome sich immer verdoppelt, so daß die erste CH_4 , die 2te C_2H_2 und die 3te C_4H_4 enthielte.

Es gelang uns nicht, das Methylen aus seinen Verbindungen isolirt darzustellen, obgleich wir in dieser Hinsicht mehrere Versuche, namentlich über die Zersetzung des chlorwasserstoffsäuren Methylen's in der Hitze, wovon weiter unten die Rede seyn wird, angestellt haben; es ist übrigens leicht einzusehen, daß dieses Gas von mehreren Chemikern bemerkt worden seyn muß, welche sich mit dem Studium der durch Zersetzung organischer Materien gebildeten Gase beschäftigten. Wir werden dies zum Gegenstand neuer Untersuchungen machen.

*) von Mezu Wein und Öl, Holz, i. e. Wein oder geistige Flüssigkeit des Holzes.

Zweites Hydrat des Methylen's, oder Holzgeist.

Der reine Holzgeist ist sehr flüssig, ungefärbt und besitzt einen eigenthümlichen aromatischen, gleichzeitig dem Alkohol und Essigäther ähnlichen Geruch. Er brennt mit einer der Alkoholflamme ganz ähnlichen Flamme. Er siedet unter einem Druck von 0,761 M. bei 66,5; seine Spannung ist bei 14° C. ungefähr = 0,083, und sein spec. Gewicht bei 20° C. = 0,798. Beinahe rein ist er selbst im Wasserbade nur schwer zu destilliren wegen des beständigen Aufstossens, was sowohl bei Zusatz von Kalk, als wenn er für sich allein destillirt wird, stattfindet. Man kann dieses Aufstossen verhindern, wenn man einige Grammen Quecksilber in die Retorte gibt, welches, die Wärme regelmäßiger vertheilend, das Sieden gleichförmiger und die Destillation leicht macht.

Das spec. Gewicht des Dampfes haben wir im Wasserbade sorgfältig ausgemittelt:

Gewichtsüberschuss des mit Luft erfüllten Ballons

im Vergleich des mit Dampf gefüllten . . .	0,069 Grm.
Inhalt des Ballons	484 C. C.
Zurückgebliebene Luft	0
Temperatur der Luft	21°
Temperatur des Dampfes	100°
Barometerstand	0,760 M.

Gewicht eines Liters Dampf . . . 1,456 Grm.

Spec. Gewicht des Dampfes . . . 1,120

Die Zusammensetzung des Holzgeistes wurde nach den bekannten Methoden ausgemittelt und dazu ein anfangs für rein gehaltenes 0,798 wiegendes Product angewandt. Um aber sicherer zu seyn, rectificirte man dasselbe vor der 1ten Analyse nochmals über frischgeglühten Kalk und destillirte es alsdann mit Quecksilber aus einer Retorte, in welche ein Thermometer eingesetzt war. Dasselbe zeigte vom Anfang

der Destillation bis zur Beendigung derselben stets 66,5° ohne Schwankungen. Die Resultate der beiden Analysen sind folgende:

I. 0,430 Materie gaben 0,487 Wasser und 0,587 Kohlensäure.

II. 0,527 » » 0,585 » » 0,719 » »

Auf 100 Theile berechnet:

	I.	II.
Kohlenstoff	37,7	37,7
Wasserstoff	12,5	12,3
Sauerstoff	49,8	50,0
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Diese Analysen geben die Formel $C_4 H_8 O_2$

4 At. Kohlenstoff	153,05	37,97
8 » Wasserstoff	50,00	12,40
2 » Sauerstoff	200,00	49,63
	<hr/> 403,05	<hr/> 100,00

Das spec. Gewicht des Dampfes stimmt, wie man aus Nachfolgendem ersieht, mit dieser Formel überein:

4 Vol. Kohlenstoffdampf	1,6864
8 » Wasserstoffgas	0,5504
2 » Sauerstoffgas	2,2052
	<hr/> 4,4420
	$\frac{4,4420}{4} = 1,1105$

Jedes Volumen Holzgeist enthält demnach 1 Vol. Kohlenstoff, 2 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff, und stellt man sich den Holzgeist als das 2te Hydrat des Methylen's vor, so besteht er aus 1 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Methylen, verdichtet zu einem einzigen Volumen, oder:

1 At. Methylen	178,05	44,17
2 » Wasser	225,00	55,83
	<hr/> 403,05	<hr/> 100,00

Der Holzgeist läßt sich ohne Veränderung in Berührung mit Luft, z. B. in einem schlecht verschlossenen Gefäße aufbewahren; wenn man aber den Dampf des Holzgeistes, vermischt mit Luft, mit feinzertheiltem Platin, Platinschwarz, zusammenbringt, so bildet sich unter starker Erhitzung Ameisensäure. Bekanntlich gibt der Alkohol unter denselben Umständen Essigsäure.

Um diesen Versuch leicht anzustellen, stellt man eine oben offene Glasglocke auf einen breiten Teller, auf welchen man destillirtes Wasser gegossen hat, und bringt unter dieselbe den Holzgeist und das Platinschwarz, ersteren in einem Stengelglas, von letzterem 15—20 Grm. auf mehreren Schälchen vertheilt. Bald verbreitet sich der Dampf des Holzgeistes in der Glocke, und man sieht in dem Maasse als derselbe mit Luft vermischt mit dem Platin in Berührung kommt, reichliche Dämpfe sich an den Wänden der Glocke verdichten und in das Wasser abfließen, welches davon eine saure Reaction bekommt. Man wird aber leicht einsehen, daß sich unter diesen Umständen der Holzgeist weniger leicht oxydirt, als der Alkohol. Erneuert man den Holzgeist je nachdem es nöthig ist, so kann man sich in einigen Tagen eine Flüssigkeit verschaffen, welche sauer genug ist, um die Gegenwart der Ameisensäure erkennen zu lassen.

Es ist jetzt als vollkommen gewiß anzusehen, daß sich unter diesen Umständen der Alkohol durch Bildung von Wasser, auf Unkosten seines Wasserstoffgehalts und Aufnahme einer der verlorenen Quantität Wasserstoff gleichen Menge Sauerstoff, in Essigsäure verwandelt. Dieselbe Theorie erklärt auch die Verwandlung des Holzgeistes in Ameisensäure.

Wenn der Holzgeist bei dieser Verwandlung allen seinen Wasserstoff abgibt, so wird derselbe in der That durch Sauerstoff in dem Verhältnisse ersetzt, daß das 2te Hydrat

des Methylen's sich in wasserhaltige Ameisensäure verwandelt, wie es die nachstehende Formel versinnlicht:



Der Holzgeist verliert demnach 4 Vol. Wasserstoff und nimmt dafür 2 Vol. Sauerstoff auf, was der neuerdings von einem von uns aufgestellten Theorie der Substitutionen angemessen ist.

Gießt man den Holzgeist, anstatt ihn der langsamen Einwirkung der Luft und des Platinschwarzes auszusetzen, tropfenweise auf das Platinschwarz, so wird dasselbe glühend, wie von gewöhnlichem Alkohol, der Holzgeist entzündet sich und verbrennt unter Bildung einer großen Menge Kohlensäure. Das Platinschwarz wirkt hier nur den Holzgeist anzündend, und die Producte gleichen denen, welche der Holzgeist bei seinem Verbrennen an der Luft für sich allein geben würde.

Das Chlor wirkt weniger lebhaft auf den Holzgeist, als auf den Alkohol. Gießt man Holzgeist in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche, so entwickelt sich gar keine, oder nur sehr wenig Wärme, und die Einwirkung schreitet selbst im Sonnenlichte nur langsam vorwärts. Dasselbe findet statt, wenn man das Chlor im Schatten unter gelinde Erwärmen auf den Holzgeist wirken läßt. Man muß die Materie sehr oft in dem Strome von Chlorgas überdestilliren, bis die Bildung von Chlorwasserstoffsäure aufhört. Es bilden sich hierbei zwei, hinsichtlich ihrer Flüchtigkeit sehr verschiedene Flüssigkeiten, wovon die minder flüchtige sich mit Ammoniak zu einem krystallinischen Körper verbindet. Obgleich wir diese beiden Flüssigkeiten, welche viel Chlor enthalten, analysirt haben, bestimmt uns doch der Wunsch, sie mit den entsprechenden, noch nicht analysirten Verbindungen des Alkohols zu vergleichen, deren genauere Beschreibung auf die spätere Abhandlung zu verschieben. Wir wollen hier einstweilen nur angeben, daß die Wirkung des Chlors auf den

Holzgeist der des Chlors auf den Alkohol gleicht, aber minder energisch, und langsamer ist.

Die Analogie, welche zwischen dem Holzgeist und dem Alkohol stattfindet, bewog uns, die Wirkung des chlorig-sauren Kalks auf den ersteren zu untersuchen; sie ist sehr klar und gibt zur Entstehung eines Productes Veranlassung, welches der eine von uns kürzlich untersuchte. Man erhält in der That durch Destillation einer Auflösung von chlorig-saurem Kalk mit Holzgeist gewöhnliches Chloroform. Der Versuch ist eben so leicht ausführbar, als mit Alkohol, oder Aceton. Man löst 1 Pfund guten Bleichkalk in Wasser auf, gießt die Flüssigkeit sorgfältig ab und bringt sie mit 1 Unze Holzgeist in eine Retorte. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaction eingeleitet und man erhält in der Vorlage eine ölige Flüssigkeit, das unreine Chloroform, welches man durch Abgießen von dem darüber schwimmenden Wasser trennt und, nachdem man es einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt hat, über feinpulverisirten Aetzbaryt rectificirt.

So dargestelltes Chloroform aus dem Holzgeist gab bei der Analyse die nämlichen Resultate, wie das aus dem Alkohol oder Aceton.

0,531 Materie gaben 0,046 Wasser und 0,194 Kohlen-säure :

= Kohlenstoff	10,1
Wasserstoff	0,9
Chlor	89,0
	<hr/>
	100,0

was mit der kürzlich bekannt gemachten Analyse übereinstimmt.

Die Säuren üben auf den Holzgeist eine ganz besondere Wirkung aus, welche wir in den nachfolgenden Artikeln näher untersuchen wollen. Begnügen wir uns hier einstweilen

mit der Bemerkung, daß die oxydirten Säuren, wie die Salpetersäure, in Vergleich mit dem Alkohol nur sehr schwach auf den Holzgeist wirken. Man kann eine Mischung von Salpetersäure, wie man sie im Handel erhält, und Holzgeist mit einander destilliren, ohne daß, wenn nicht gegen das Ende hin, eine Reaction erfolgt. Concentrirte Salpetersäure wirkt hingegen in der Wärme ziemlich energisch auf den Holzgeist, unter Bildung von salpetriger Säure, Ameisensäure und manchmal salpetersauren Methylen's.

Der Holzgeist löst Kali und Natron auf. Die Auflösung verhält sich wie die Auflösungen beider in Alkohol; sie färbt sich an der Luft. Wasserfreier Baryt wirkt eigenthümlich auf den Holzgeist. Bringt man reinsten Holzgeist mit Baryt zusammen, so erhitzt sich stets die Mischung beträchtlich, während der Baryt aufgelöst wird und mit dem Holzgeist verbunden bleibt. Um diese Verbindung rein zu erhalten, muß man den Aetzbaryt gepulvert mit absolutem Holzgeist zusammenbringen, die filtrirte Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdampfen, wo dann ein krystallinisches Product zurückbleibt, welches aus

70,5 Baryt
29,5 Holzgeist
<hr/>
100,0

besteht. Nimmt man an, der Baryt hätte sich mit dem Holzgeist zu gleichen Atomen verbunden, so erhält man:

1 At. Baryt	957	70,4
1 » Holzgeist	403	29,6
	<hr/>	<hr/>
	1360	100,0

Bei langsamer Destillation gibt diese Substanz anfangs eine dem Holzgeist ähnliche Flüssigkeit, ohne ihr Ansehen zu verändern, später schmilzt sie und gibt ein öliges Product, und zuletzt schwärzt sie sich leicht, während der Baryt kohlensauer wird.

Sättigt man den wasserfreien Holzgeist mit wasserfreiem Baryt in der Wärme, so scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in seidenartigen Nadeln aus, welche sich an der Luft schnell braun färben.

Vermischt man eine Auflösung von Kali in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff, so bildet sich ein, dem von Hrn. Zeise unter dem Namen xanthogensaures Kali beschriebenen, ähnliches Product; da aber dieser Körper nur wenig bekannt ist, so haben wir dessen Untersuchung auf spätere Zeit verschoben.

Der Holzgeist verhält sich gegen Salze als Auflösungsmittel ungefähr wie der Alkohol. Er schlägt die schwefelsauren Salze aus ihren wässerigen Auflösungen nieder, löst Chlorcalcium in reichlicher Menge und bildet damit eine krystallinische Verbindung.

Behandelt man diesen Körper gleich dem Alkohol zur Darstellung von Knallsilber, so erhält man, ohne daß eine lebhafte Reaction stattfände, einen weißen Niederschlag, welcher einer genaueren Untersuchung bedarf.

Der Holzgeist löst die Harze vollkommen auf, und da er flüchtiger als der Alkohol ist, so ist seine Anwendung zu Firnissen sehr angemessen. Wir zweifeln nicht daran, daß er an Orten, wo der Alkohol theuer ist, eines Tages denselben in dieser technischen Anwendung ersetzen wird.

Zur Auflösung solcher Körper, welche als Auflösungsmittel sehr wasserstoffreicher Körper bedürfen, ist der Holzgeist weniger gut geeignet, als der Alkohol; hingegen dient er zur Auflösung sauerstoffreicher Körper besser. Es scheint uns mit einem Wort, daß wir durch die Reihe Wasser, Holzgeist, Alkohol, Aether eine ziemlich bestimmte Idee von dem Rang und der Neigung eines jeden dieser Körper gehen. Man sieht leicht, daß der Holzgeist mit Nutzen in der Analyse organischer Körper angewendet werden können.

Erstes Hydrat des Methylen's.

Wenn man ein Gemisch von 1 Thl. Holzgeist und 4 Thl. concentrirter Schwefelsäure destillirt, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen wie bei der Destillation eines Gemisches von Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure. Das Gemische färbt sich etwas braun und wird zuletzt schwarz; allein es bläht sich nicht so leicht auf, als Gemische von Alkohol. Von dem ersten Augenblick des Siedens bis zur Beendigung der Reaction entwickelt sich eine reichliche Menge Gas, unter welcher man leicht die Gegenwart von Kohlensäure und schwefliger Säure erkennt. Um diese abzuscheiden, bringt man das Gas 24 Stunden lang mit Stücken von Aetzkali zusammen, worauf ein nicht saures, gänzlich in Wasser lösliches, ätherartig riechendes Gas zurückbleibt, welches mit einer dem des Alkohols ähnlichen Flamme brennt. Dieses Gas, welches wir Methylen-Hydrat nennen, verhält sich zum Holzgeist, wie der gewöhnliche Aether zum Alkohol: das 2te Hydrat hat nämlich, um sich in das gasförmige Hydrat zu verwandeln, die Hälfte seines Wassers abgegeben, gleichwie der Alkohol bei seiner Verwandlung in Aether die Hälfte seines Wassers abgibt.

Wir haben die Analyse dieses Gases mittelst des Quecksilber-Endiometers angestellt und für jedes Volumen verbrannten Gases 2 Volumina Kohlensäure erhalten, wozu 3 Vol. Sauerstoffgas verbraucht wurden. Das Methylenhydrat verhält sich demnach unter diesen Umständen wie das gewöhnliche Doppelt-Kohlenwasserstoffgas. Zwei Analysen gaben folgende Resultate:

	I.	II.
Methylenhydrat	23 Maafs	21,5 Maafs
Sauerstoffgas	97 »	85,0 »
Rückstand nach der Detonation . . .	73 »	63,0 »
Rückstand nach der Behandlung mit Kali	26 »	19,0 »

Hiernach:

	I.	II.
Kohlensäure	47 Maafs	44 Maafs
Wasserstoffgas . . .	48 »	44 »

Jedes Volumen Methylenhydrat enthält demnach 2 Vol. Kohlenstoff und 2 Vol. Wasserstoff. Es blieb nun noch die Quantität des Wassers auszumitteln, welche damit verbunden seyn konnte, und dies geschah durch die Bestimmung des spec. Gewichts des Gases. Man bemerkte hierbei sehr bald, daß sich zu einer gewissen Zeit bei der Darstellung des Gases ölige Tropfen bildeten, deren Gegenwart den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch erklärte, den man in gewissen Fällen bemerkte. Durch die spätere Entdeckung eines öligen, schwefelsäurehaltigen Aethers wurde dieser Umstand, so wie das einigemal erhaltene übergroße specifische Gewicht aufgeheilt, und es wurde deshalb nöthig, jede einzelne Röhre voll Gas jedesmal zu untersuchen, um die nicht rein nach Aether riechenden zu verwerfen.

Beim ersten Versuch wurden folgende Zahlen gefunden:

Gewicht der leeren Glaskugel	A
Gewicht der Glaskugel mit trockener Luft gefüllt	A + 1,040
Gewicht der Glaskugel mit Aethergas	A + 1,703
Spec. Gewicht	1,637

Bei dem 2ten Versuch beobachtete man mehr Vorsicht zur Vermeidung des angeführten zufälligen Products und erhielt:

Kugel leer	A
Kugel voll trockener Luft	A + 1,040
Kugel voll Aethergas . . .	A + 1,682
Spec. Gewicht	1,617

In einem 3ten Versuch erhielt man:

Kugel leer	A
Kugel mit trockener Luft	A + 1,039
Kugel mit Aethergas . . .	A 1,682
Spec. Gewicht	1,617

Bei diesen Versuchen brachte man die schwache Gas-absorbirende Wirkung des Kittes an der Glaskugel, welche das spec. Gewicht zu vergrößern strebt, nicht in Rechnung, sondern suchte sie nur durch schnelles Arbeiten so viel als möglich zu vermindern.

Stellt man die erhaltenen Resultate zusammen, so sieht man, daß das Methylenhydrat nach der Analyse mittelst des Eudiometers auf jedes Volumen enthält:

2 Vol. Kohlenstoff	0,8432
2 » Wasserstoff	0,1376
	<hr/>
	0,9808

Zieht man diese Zahl von dem spec. Gewicht des Gases ab, so erhält man das Gewicht des Wassers:

1 Vol. Methylenhydrat	1,6170
Kohlenstoff und Wasserstoff	0,9808
	<hr/>
Wasser	0,6362

Da aber 1 Vol. Wasserdampf 0,620 wiegt, kann man wohl annehmen, daß die Zusammensetzung des Methylenhydrats folgende ist:

2 Vol. Kohlenstoff	0,8432
2 » Wasserstoff	0,1376
1 » Wasserdampf	0,6200
	<hr/>
	1,6008

Wir wollen uns nicht damit aufhalten, den kleinen Fehler, welchen man in der Bestimmung des spec. Gewichts bemerkt, zu besprechen; er ist von der Art, daß man ihn vernachlässigen kann. Uebrigens hat sich die Richtigkeit der Analyse auf so vielerlei Weise bestätigt, daß wir es nicht für nöthig hielten die Bestimmung des spec. Gewichts in einem größeren Maassstab zu wiederholen, da die erhaltenen Zahlen die Natur des Methylenhydrats sehr bestimmt aufzustellen erlauben.

Man sieht leicht, daß dieser Körper eines der merkwürdigsten Beispiele von Isomerie darstellt, denn er besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Alkohol, und auch dasselbe spec. Gewicht wie der Alkoholdampf. Da nun die Anzahl und die Verdichtung der Atome in beiden Körpern dieselben sind, so muß wohl die Lagerung der Atome in beiden verschieden seyn, da man eine so große Verschiedenheit in ihren Eigenschaften bemerkt. Die von uns angenommene Theorie erklärt diese Verschiedenheiten vollkommen. Beide Körper enthalten ein Volumen Wasserdampf, allein der Wasserstoff und Kohlenstoff, welche in dem gewöhnlichen Alkohol ein einziges Volumen Doppelt-Kohlenwasserstoff bilden, sind in dem neuen Gas zu 2 Vol. eines andern Kohlenwasserstoffs, d. h. zu 2 Vol. Methylen vereinigt.

Es ist klar, daß der Alkohol und das Methylenhydrat den Physikern zum vergleichenden Studium dieser gleich zusammengesetzter und verschiedene Eigenschaften besitzender Körper eine glückliche Gelegenheit darbieten. Sie lassen sich beide rein und in großen Quantitäten erhalten, und sind bei Versuchen über ihre optischen und durch die Wärme bedingten Eigenschaften leicht zu handhaben.

Betrachtet man die Zusammensetzung des Methylenhydrats aus dem von uns angenommenen Gesichtspuncte, so besteht es aus:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder	52,68
6 » Wasserstoff	37,50		12,90
1 » Sauerstoff	100,00		34,42
	<hr/>		
	290,55		100,00

oder aus:

1 At. Methylen	178,05	oder	61,28
1 » Wasser	112,50		38,72
	<hr/>		
	290,55		100,00

und jedes Volumen dieses Gases enthält 2 Vol. Methylen auf 1 Vol. Wasserdampf.

Das Methylenhydrat ist ein farbloses, ätherartig riechendes Gas; es brennt mit einer bleichen Flamme, wie der Alkohol, und wird, bis auf -16° erkältet, noch nicht flüssig. Wasser löst bei einer Temperatur von 18° ungefähr sein 37faches Volumen davon auf, und nimmt davon den ätherartigen Geruch nebst einem pfefferartigen Geschmack an. Alkohol löst viel mehr davon auf, und eben so der Holzgeist. Schwefelsäure löst auch eine große Menge auf, gibt es aber bei Vermischung mit Wasser wieder ab.

Wirkung der Wasserstoffsäuren auf den Holzgeist.

Behandelt man Holzgeist mit Wasserstoffsäuren, so erhält man neue Verbindungen, welche mit dem Chlorwasserstoff- und Iodwasserstoffäther vollkommen analog sind. Nach unserer Betrachtungsweise ist darin immer ein Volumen der Säure mit 1 Vol. Methylen verbunden, so daß das Wasser, welches das 2te Hydrat mit dem Methylen bildete, sich abscheidet und während der Reaction frei wird. Bei der Betrachtung dieser Art von Verbindungen sieht man leicht die Nothwendigkeit eines Radicals ein, wie wir es oben angenommen haben, denn es bleibt in diesen Verbindungen nichts anders mehr als Kohlenstoff und Wasserstoff, so daß man, um die Bildungsweise zu verstehen, die Existenz dieses Radicals oder irgend eines analogen Kohlenwasserstoffs annehmen muß. Wir werden später die Gründe entwickeln, welche uns bewegen, der oben auseinandergesetzten Hypothese den Vorzug zu geben, zu deren Wahl wir durch die Nothwendigkeit einer bequemen und klaren Aufstellung der Thatsachen bestimmt worden wären, selbst wenn sie auch nicht von Anfang an unsere Versuche mit einer Bestimmtheit geleitet hätte, welche sich nie widerlegte.

Chlorwasserstoffsäures Methylen

Das chlorwasserstoffsäure Methylen entspricht dem Chlorwasserstoffäther, allein man kann es nicht ganz auf dieselbe Weise darstellen. Die beste Methode besteht in der Erwärmung eines Gemisches von 2 Theilen Kochsalz, 1 Thl. Holzgeist und 3 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Man erhält ein Gas, welches sich über Wasser auffangen läßt und welches das reine chlorwasserstoffsäure Methylen ist. Durch das Wasser werden die Dämpfe der zufälligen Producte, des Holzgeistes, Methylenhydrats, Schwefelsäure etc., welche sich entwickeln könnten, zurückbehalten.

Wir erhielten durch eine Abkühlung des Gases bis zu 18° unter 0 keine Spur eines flüssigen Productes; allein es ist wahrscheinlich, daß es sich bei einer noch niedrigeren Temperatur verdichten läßt. Das Gas ist farblos, besitzt einen ätherartigen Geruch und einen zuckerartigen Geschmack. Es brennt mit einer weißen, grün eingefassten Flamme. Wasser löst bei 16° und 0,765 M. Barometerstand 2,8 Volumen davon auf. Es verhält sich sowohl als Gas, als auch als Auflösung vollkommen neutral gegen Lackmustinctur und salpetersaures Silber; seine Eigenschaften beziehen sich demnach in dieser doppelten Hinsicht auf die des Chlorwasserstoffäthers.

Verpufft man es in einem Eudiometer mit einem Ueberschuß an Sauerstoffgas, so zersetzt es sich gänzlich unter Bildung von Wasser, Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure und einigen Spuren von Chlor. Das gebildete Wasser reicht hin, um die abgeschiedene Chlorwasserstoffsäure zu verdichten. Jedes Volumen chlorwasserstoffsäures Methylen verbraucht $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff und bildet 1 Vol. Kohlensäure, wie sich dies aus den Zahlen der beiden folgenden Analysen ergibt:

	I.	II.
Chlorwasserstoffsäures Methylen	19,5	24
Sauerstoff	73	88
Kohlensäure	30	24
Sauerstoffüberschuß	40	51
Verschwundener Sauerstoff . .	12	13

Es ist, wie man sieht, etwas mehr Sauerstoff verschwunden, als das Methylen verbrauchte; allein wie schon bemerkt, wird die Chlorwasserstoffsäure auch von Sauerstoff angegriffen und bei jeder Verpuffung Spuren von Chlor frei. Zieht man diese Quelle zu einem Irrthum mit in Rechnung, so scheint es gewiß zu seyn, daß das chlorwasserstoffsäure Methylen auf jedes Volumen 1 Vol. Kohlenstoff und 1 Vol. Wasserstoff enthält.

Unter den Mitteln, welche sich zur Vervollständigung dieser Analyse darbieten, schien uns die Bestimmung des spec. Gewichts am sichersten zu seyn. Wir bestimmten dasselbe demnach mit vieler Sorgfalt und fanden es = 1,731. Zieht man hiervon das spec. Gewicht eines Vol. Wasserstoff und eines Vol. Kohlenstoff ab, so erhält man:

$$\begin{array}{r}
 1,7310 \\
 0,4904 \\
 \hline
 1,2406
 \end{array}$$

Da das spec. Gewicht der Chlorwasserstoffsäure = 1,2474 ist, so besteht das chlorwasserstoffsäure Methylen augenscheinlich aus

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ Vol. Methylen} & 0,4904 & \\
 1 \text{ » Chlorwasserstoffsäure} & 1,2474 & \text{verdichtet zu} \\
 1 \text{ Vol. chlorwasserstoffsäuren} & & \\
 \text{Methylens} & = & 1,7378.
 \end{array}$$

Man kann demnach die Zusammensetzung dieses Körpers auf folgende Weise feststellen:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder 24,17
5 » Wasserstoff	37,50	5,92
2 » Chlor	442,65	69,91
	633,20	100,00
1 At. Methylen	178,05	28,12
1 » Chlorwasserstoffsäure	455,15	oder 71,88
	633,20	100,00

In der Rothglühhitze zersetzt sich das chlorwasserstoffsaure Methylen vollständig. Der Versuch ist leicht anzustellen, denn man braucht nur das Gas in dem Maasse es sich entwickelt durch eine Woulfsche Flasche zu leiten, um es zu waschen, dann durch eine Chlorcalciumröhre, um es zu trocknen, und endlich durch eine glühende Porcellanröhre. So lange die Röhre nicht rothglühend ist, zersetzt es sich nicht, sobald sie aber kirschroth geworden zersetzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und in ein gekohltes Gas, während sich in der Röhre eine dünne Schicht Kohle ablagert. — Man würde vergeblich ein bestimmtes Verhältniß zwischen der Chlorwasserstoffsäure und dem gekohlten Gas aufsuchen denn bekanntlich wird die Chlorwasserstoffsäure in einem mit Korkstöpseln verbundenen Apparate von diesen in veränderlicher, aber in hinreichender Menge absorbirt, um alle Verhältnisse zu verändern.

Wenn man das Gas durch Wasser von der Chlorwasserstoffsäure befreit hat, so bleibt manchmal noch etwas chlorwasserstoffsaures Methylen zurück, welches man nur durch eine größere Menge hinwegnehmen kann. Man muß es so lange waschen, bis es ohne Bildung von Chlorwasserstoffsäure brennt. So gereinigt brennt das zurückgebliebene gekohlte Gas mit gelber Flamme. Durch Verpuffung gibt es ungefähr sein gleiches Volumen Kohlensäure, während ungefähr $\frac{3}{2}$ Sauer-

stoff verschwinden. Im Schatten wirkt das Chlor nicht darauf, allein im Sonnenlicht verbinden sich beide Gase.

Wahrscheinlich kann man bei dieser Zersetzung reines Methylen erhalten, wenn man die angemessene Temperatur treffen kann. Das von uns untersuchte Gas war wenig von dem Methylen verschieden, obgleich sich in der Porcellanröhre Kohle abgesetzt hatte.

Iodwasserstoffsäures Methylen.

Man erhält dasselbe mit der größten Leichtigkeit, wenn man 1 Thl. Phosphor, 8 Thl. Iod und 12 oder 15 Thl. Holzgeist mit einander destillirt. Man löst das Iod im Holzgeist auf, gibt die Lösung in eine Retorte und setzt den Phosphor nach und nach zu. Die ersten Stückchen bewirken eine mit Erhitzung und Iodwasserstoffsäurebildung begleitete Reaction. Nachdem das Aufwallen aufgehört hat, fügt man unter Umschütteln den Rest des Phosphors zu und muß nun bald die Reaction durch Erwärmen unterstützen. Man setzt die Destillation so lange fort, als sich noch eine ätherartige Flüssigkeit entwickelt.

Der farblose Rückstand enthält phosphorige Säure, Phosphor-Methylensäure und Phosphor, die übergegangene Flüssigkeit besteht aus Holzgeist und iodwasserstoffsäurem Methylen. Durch Zusatz von Wasser, welches letzteres niederschlägt, lassen sich beide sogleich trennen und man erhält ungefähr ein dem angewandten Iod gleiches Gewicht. Das Product ist noch nicht rein genug und muß noch im Wasserbade mit Chlorcalcium und einem großen Ueberschuß Bleiglätte destillirt werden.

Das reine iodwasserstoffsäure Methylen ist farblos, brennt nur in der Flamme einer Lampe gut unter Verbreitung reichlicher violetter Dämpfe, fängt bei 40 — 50° an zu siedeln und besitzt bei 22° ein spec. Gewicht von 2,237.

Die Analyse bot keine Schwierigkeit dar und wurde durch die bekannten Mittel ausgeführt.

0,905 gaben 0,182 Wasser und 0,296 Kohlensäure, oder:

Kohlenstoff	9,0
Wasserstoff	2,2
Iod	88,8
	<hr/>
	100,0

Diese Analyse gibt genau die Formel $C_4 H_6 I_2$, welche die Aethertheorie zum voraus angab. Das iodwasserstoffsäure Methylen muß demnach bestehen aus:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder 8,65
6 » Wasserstoff	37,50	2,12
2 » Iod	1579,50	89,23
	<hr/>	
	1770,05	100,00
1 At. Methylen	178,05	oder 10,06
1 » Iodwasserstoffsäure	1592,00	89,94
	<hr/>	
	1770,05	100,00

Das spec. Gewicht des Dampfes stimmt gleichfalls mit dem überein, welches die Analogie angab: Im Versuch wurde erhalten 4,883. — Nimmt man an, das iodwasserstoffsäure Methylen bestehe aus gleichen Volumen Methylen und Iodwasserstoffsäure, verdichtet zu einem einzigen Volumen, so erhält man:

1 Vol. Iodwasserstoffsäure	4,3920
1 » Methylen	0,4904
	<hr/>
	4,8824

Die Darstellung des bromwasserstoffsäuren Methylen's versuchten wir nicht.

Wirkung der Sauerstoffsäuren auf den Holzgeist.

Durch die Einwirkung der Sauerstoffsäuren auf den Holzgeist entstehen zweierlei Producte: die einen sind wahre neu-

trale Salze und entsprechen den zusammengesetzten Aetherarten des Alkohols; die andern sind wahre saure Salze, entsprechend der Schwefel- oder Phosphorweinsäure.

Die ersteren sind vollkommen neutral, sind leichter darzustellen, als die entsprechenden Producte des Alkohols, und enthalten sämmtlich 1 At. Methylen, 1 At. Säure und 1 At. Wasser. Sie sind flüchtiger und beständiger als die entsprechenden Alkoholverbindungen.

Um genau die Theorie dieser Verbindungen aufzustellen, braucht man nur eine derselben im Einzelnen zu untersuchen, und wir wählten dazu vorzugsweise eine ganz neue, das neutrale schwefelsaure Methylen, welches in der Reihe der Alkoholverbindungen nicht seines Gleichen hat, wenigstens nicht in dem Zustande der Reinheit, wie wir es erhielten. Die Thatsachen, welche wir in seiner Hinsicht zu beobachten Gelegenheit hatten, findet man bei mehreren der analogen Verbindungen wieder; allein es fehlte uns an Zeit, um alle diese minder wesentlichen Eigenschaften zu ermitteln.

Schwefelsaures Methylen.

Bei Gelegenheit der Darstellung des Methylenhydrats haben wir gesagt, daß sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Holzgeist eine ölige Flüssigkeit bilde. Man erhält dieselbe auch bei der Destillation des schwefelmethylen-sauren Baryts. Wir suchten dieselbe zur Analyse in größerer Quantität darzustellen, und es gelang uns am besten durch Destillation eines Theils Holzgeist mit 8—10 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Sobald das Sieden anfängt, sieht man eine ölige Flüssigkeit, vermischt mit einer methylenhaltigen, in die Vorlage übergehen; sie nimmt bald zu, und am Ende der Destillation ist die Menge der erhaltenen Flüssigkeit der des angewandten Holzgeistes mindestens gleich.

Die saure Mischung muß gelinde, aber fortwährend sieden,

und unter Beobachtung dieser Vorsichtsmafsregel kann man die Destillation gegen das Ende stärker treiben, ohne dafs Aufblähen stattfindet.

Die ölige Flüssigkeit, welche man von dem Mitübergegangenen durch Abgiefsen trennte, schüttet man mit ein wenig Wasser, dann mit Chlorcalcium und rectificirt sie zu wiederholten Malen über sehr fein pulverisirten Aetzbaryt. Endlich ist es gut, sie einige Zeit im luftleeren Raum neben Schwefelsäure und Aetzkali zu stellen. — Die Flüssigkeit konnte Spuren von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Wasser und Holzgeist enthalten; man sieht hiernach leicht, wozu eine jede der vorgeschriebenen Reinigungsmethoden dienen soll. Das Waschen mit Wasser entfernt die Schwefelsäure, das Chlorcalcium nimmt das Wasser auf, der Baryt soll die schweflige Säure abscheiden, und der luftleere Raum vollendet die Reinigung, indem dadurch der Holzgeist und selbst noch etwas schweflige Säure entfernt wird, welche der Wirkung des Baryts widerstand.

Das ölige Product, welches nach diesen verschiedenen Behandlungen zurückbleibt, ist farblos, besitzt einen knoblauchartigen Geruch und ein spec. Gewicht von 1,324 bei 22° Cels. Es kocht ohne Veränderung bei 188° C. unter dem Druck von 0,761 M.

- I. 0,446 Grm. blos im luftleeren Raum gereinigter Materie gaben 0,310 Kohlensäure und 0,189 Wasser.
- II. 0,663, zweimal über Baryt rectificirt, gaben 0,465 Kohlensäure und 0,289 Wasser.

Aus diesen verschiedenen Versuchen geht hervor, dafs der Körper enthält:

	I.	II.
Kohlenstoff	19,2	19,2
Wasserstoff	4,7	4,8

Diese Zahlen geben die Formel H_2O , C_4H_4 , SO_2 , welche

das wahre schwefelsaure Methylen, d. h. neutrales schwefelsaures Methylen mit 1 At. Wasser ausdrückt. Man berechnet daraus:

C	153,04	19,3
H ₆	37,50	4,7
O	100,00	
SO ₃	501,16	
		<hr/>
		791,70

oder nach der rationellen Formel:

1 At. Methylen	178,05	22,4
1 » Schwefelsäure	501,16	64,5
1 » Wasser	112,50	13,1
		<hr/>
		791,71 100,0

Wir versuchten das spec. Gewicht des Dampfes zu bestimmen, und obgleich sich in der Glaskugel einige braune Flecken bemerken ließen, welche eine geringe Zersetzung andeuteten, glauben wir doch nicht, daß das Resultat dadurch so sehr fehlerhaft geworden sey, daß man sich über die wahre Verdichtung der Elemente dieses Körpers täuschen könne. Wir erhielten 4,565.

Nach der angenommenen Formel hätte man demnach:

1/3 Vol. Schwefeldampf	2,2285
4 » Sauerstoff	4,4104
4 » Kohlenstoff	1,6864
6 » Wasserstoff	0,4128
	<hr/>
	8,7381

Nimmt man an, daß daraus 2 Vol. schwefelsaures Methylen entstehen, so hätte man $\frac{8,7381}{2} = 4,369$, was zu nahe mit der gefundenen Zahl übereinstimmt, als daß man über diese Verdichtungsweise im Zweifel seyn könnte, welche um so merkwürdiger ist, da sie bis dahin nur beim Oxaläther gefunden worden ist.

Das neutrale schwefelsaure Methylen kann nicht nur unverändert destillirt werden, sondern es erträgt auch eine Temperatur von 200° ohne Zersetzung, was gewiß sehr merkwürdig ist. Durch kaltes Wasser wird es langsam zersetzt, allein siedendes Wasser zersetzt es augenblicklich unter heftiger Erhitzung gänzlich, ohne daß sich ein neues Oel erzeugt, zu Schwefelmethylensäure und wiederhergestelltem ztem Hydrat des Methylen's.

Wie man oben gesehen hat, ist es gänzlich ohne Wirkung auf den Aetzbaryt, durch wasserhaltigen Baryt aber, so wie überhaupt durch wasserhaltige oder aufgelöste Alkalien wird es mit der größten Leichtigkeit zersetzt. Bringt man z. B. eine Auflösung von Aetzkali damit zusammen, so entwickelt sich sogleich eine große Menge Wärme, während das schwefelsaure Methylen unter Zurücklassung von schwefelmethylensaurem Kali und Holzgeist gänzlich verschwindet. Es wird demnach bei dieser Reaction Wasser gebunden, um wieder Holzgeist zu erzeugen.

Diese so reine Wirkung der Alkalien, so wie die Analyse, zeigen zwischen dem neutralen schwefelsauren Methylen und dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff von Serullas eine Verschiedenheit, welche überraschen könnte. Man weiß, daß die Serullas'sche Materie nur $\frac{1}{2}$ Atom Wasser enthält, während die unsrige 1 At. enthält; ferner gibt die erstere durch Behandlung mit Kali eine ölige Materie, während die unsrige nichts dergleichen gibt.

Diese Verschiedenheiten sind sehr bedeutend, wir können aber mit Grund behaupten, daß die Serullas'sche Materie nichts anders ist, als ein veränderliches Gemisch eines dem unsrigen analogen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs mit einem öligen Kohlenwasserstoff, auf dessen bloße Abscheidung sich Serullas beschränkte.

Wir werden diesen Punkt einer gründlicheren Besprechung

unterwerfen, und wenn wir hier davon reden, so geschieht es nur um zu zeigen, wie nach und nach alle der Aethertheorie gemachten Einwürfe schwächer werden.

Das schwefelsaure Methylen besitzt in der Hinsicht, daß man mit seiner Hülfe alle analogen Methylenverbindungen hervorbringen kann, sehr wichtige Eigenschaften.

Erwärmt man es mit geschmolzenem Kochsalz, so bildet sich schwefelsaures Natron und gasförmiges chlorwasserstoffsäures Methylen. — Erhitzt man es mit Fluorkalium, so erhält man gasförmiges fluorwasserstoffsäures Methylen, welches wir bald beschreiben werden. Mit Cyanquecksilber oder Cyankalium erhält man schwefelsaures Quecksilber oder Kali und flüssiges cyanwasserstoffsäures Methylen. Mit benzoësaurem Kali erhält man benzoësaures, und mit sehr trockenem ameisensaurem Natron ameisensaures Methylen; und endlich haben wir durch Zusammenbringen mit gesättigten Schwefel-Alkalien einen dem Zeise'schen Merkaptan analogen Körper erhalten.

Salpetersaures Methylen.

Der Körper, von welchem es sich hier handelt, ist wahrscheinlich nichts anders als eine Verbindung von Salpetersäure, Methylen und Wasser in den Verhältnissen, welche man sowohl bei dem schwefelsauren Methylen, als auch bei analogen Körpern antrifft. In der Reihe der Alkoholverbindungen kennt man keine, welche dieser entspricht, wie wenn der salpetersaure Doppelt-Kohlenwasserstoff den ihn zu zersetzen strebenden Ursachen nicht widerstehen könnend, sich in salpetrigsauren Doppelt-Kohlenwasserstoff verwandelt hätte. Da der Holzgeist immer beständigere Verbindungen gibt, als der Alkohol, so war die Entstehung des salpetersauren Methylen's möglich; aber daraus, daß sich der salpetersaure Doppelt-Kohlenwasserstoff nicht darstellen läßt, war auch voraus zu schliessen, daß das salpetersaure Methylen sehr leicht

zerstörbar seyn werde, und dies ist in der That in dem Grade der Fall, daß es bei nur wenig erhöhter Temperatur als Dampf mit Heftigkeit detonirt, wodurch wir mehrere Male in Gefahr kamen. Man wird uns daher wohl verzeihen, wenn wir diesen, in so vieler Hinsicht interessanten Körper nur unvollkommen studirten.

Das salpetersaure Methylen läßt sich durch directe Einwirkung der Salpetersäure auf den Holzgeist nur schwer darstellen. Man erhält anfangs nichts bemerkenswerthes, allein gegen das Ende der Operation erhält man etwas rothe Dämpfe, salpetersaures Methylen und eine gewisse Menge Ameisensäure. Es gelingt aber sehr gut, wenn man salpetersaures Kali mit einem Gemisch von Holzgeist und Schwefelsäure behandelt. Man wendet dazu eine große Retorte nebst einer tubulirten Vorlage an. Letztere steht in Verbindung mit einer Salzwasser enthaltenden und mit einer Kälte-Mischung umgebenen Flasche, aus welcher das Gas mittelst einer Röhre in ein Kamin geleitet wird. In die Retorte gibt man 50 Grm. gepulverten Salpeter und eine unmittelbar vorher gemachte Mischung von 100 Grm. Schwefelsäure und 50 Grm. Holzgeist.

Die Reaction beendigt sich, unterstützt durch die anfängliche Temperatur des Gemisches, ohne weiteres Erwärmen von selbst. Man bemerkt wenig rothe Dämpfe in dem Apparat, sondern es bildet sich viel einer ätherartigen Materie, welche sich theilweise in der Vorlage, theils in dem erkälten Fläschchen verdichtet. Man gießt die Flüssigkeit aus der Vorlage in das Glas und erhält so am Boden desselben eine dicke farblose Schicht des neuen Aethers. Um ihn zu reinigen muß er abgossen und zu wiederholten Malen im Wasserbade über ein Gemisch von Massicot und Chlorcalcium destillirt werden. Man erhält aus dem oben angegebenen Mengenverhältniß wenigstens 50 Grm. der neuen Verbindung.

Sie ist nun noch nicht rein, sondern enthält augenschein-

lich mehrere verschiedene Körper. Denn bei der Destillation steigt der Siedpunkt allmählig von 60 bis zu 66°, wobei er endlich stehen bleibt. Derjenige Theil, welcher zwischen 60 und 63° überdestillirt, riecht sehr deutlich nach Blausäure. Wir haben ihn nicht untersucht, würden uns aber nicht wundern, wenn er hauptsächlich aus ameisensaurem Methylen bestünde. Das bei 66° kochende Product beträgt die grössere Menge und ist offenbar reiner. Wir wollen es vorläufig als salpetersaures Methylen ansehen.

Dieser Körper ist farblos, besitzt bei 22° ein spec. Gewicht von 1,182, siedet bei 66°, besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist vollkommen neutral und brennt heftig mit einer gelben Flamme. — Gibt man einige Tropfen in eine Röhre und erhitzt diese, so verwandelt sich die Materie bald in Dampf und detonirt bei weiterem Erwärmen mit Heftigkeit; dasselbe geschieht bei Annäherung eines brennenden Körpers, und wenn der Dampf ungefähr den vierten Theil eines Liters beträgt, kann die Detonation sehr gefährlich werden. Wir bemerkten diese Eigenschaft zufällig, als wir das spec. Gewicht des Dampfes dieses Körpers zu bestimmen suchten, wobei ein Glaskügelchen von dem Inhalt eines halben Cubikcentimeters bei der Explosion einen starken Platintiegel, in welchem es lag, zerschmetterte. Eine 200 Cubikcentimeter Dampf enthaltende Glaskugel zertrümmerte eine dicke gußeiserne Pfanne, worin man sie im Wasserbade erwärmte, in dem Augenblick, als man die ausgezogene Spitze der Kugel mittelst der Löffthrobflamme zuschmelzen wollte. Man kann demnach das salpetersaure Methylen nicht ohne große Vorsicht handhaben. So lange es flüssig ist, scheint es nicht gefährlich zu seyn, allein der Dampf desselben explodirt schon mit außerordentlicher Heftigkeit bei 150°.

Es ist übrigens leicht einzusehen, warum dieser Körper explodirt. Er enthält eine Säure des Stickstoffs, Wasserstoff

und Kohlenstoff, demnach analoge Elemente wie die des Schießpulvers.

Die Producte der Detonation sind Salpetergas, Kohlensäure und Wasser.

Diese Umstände machen die Untersuchung dieses Körpers schwierig, und außerdem erhält man nach der Methode, welche uns zu seiner Darstellung glückte, ein augenscheinlich verwickeltes, aus mehreren ungefähr gleich leichtflüchtigen Körpern bestehendes Product. Wir sind auch weit entfernt die Natur dieses Körpers als bestimmt ermittelt anzusehen, und wollen, indem wir ihn als eine Verbindung von Salpetersäure, Methylen und Wasser betrachten, nur die aus dem Ganzen unserer Beobachtungen hervorgehende, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich habende Meinung aussprechen, indem wir zugestehen, daß dieser Körper neuer Untersuchungen bedarf.

Obgleich dieser Körper in hohem Grade explodirend ist, kann man ihn sonderbarer Weise dennoch mittelst Kupferoxyd wie einen andern organischen Körper verbrennen, nur geht die Verbrennung stofsweise und ist sehr schwierig zu leiten. Da uns die Analyse auf diese Weise ungenau erschien, versuchten wir es auf die Weise, daß wir in die Röhre 2 Glaskügelchen neben einander legten, wovon das eine den zu analysirenden Körper, das andere eine bekannte Menge Holzgeist enthielt. Manchmal mischten wir beide auch mit einander zu etwa gleichen Theilen und konnten so die Verbrennung ziemlich regelmäßig bewerkstelligen, jedoch konnten wir nur mit Mühe das Auftreten von salpetriger Säure vermeiden.

Den Stickstoff bestimmten wir, indem wir die Materie in ein mit Wachs verstopftes Kügelchen einschlossen, die Luft aus dem Apparat mittelst aus kohlensaurem Blei entwickelter Kohlensäure austrieben, alle Verbrennungsproducte über einer Auflösung von Aetzkali sammelten und endlich durch

eine neue Kohlensäureentwicklung allen in der Röhre noch zurückgebliebenen Stickstoff austrieben.

Wir erhielten auf diese Weise folgende Zahlen:

Kohlenstoff	19,2	18,2	18,5	18,1	17,7
Wasserstoff	4,9	4,7	4,3	4,0	4,2
Stickstoff	17,2	17,2			18,2
Sauerstoff	58,7	59,9			59,9
	100,0	100,0			100,0

Man berechnet daraus:

C ₄	153,0	15,8
H ₆	37,5	3,8
N ₂	177,0	18,3
O ₈	600,0	62,1
	967,5	100,0

welche Formel sich in die nachfolgende zerlegen läßt:



Die beiden letzten Analysen wurden mit Producten gemacht, welche unveränderlich bei 66° kochten und mit aller nur möglichen Sorgfalt rectificirt waren. Demungeachtet sieht man, daß die gefundene Menge Kohlenstoff von der berechneten nur 2 Proc. abweicht. Nichtsdestoweniger stimmt das nach der Methode des Herrn Gay-Lussac bestimmte spec. Gewicht mit der Formel überein: jedoch ist dasselbe nur einmal bestimmt worden, da wir uns bei Wiederholung der Bestimmung beide mehrmals verwundeten.

Wir erhielten folgende Resultate:

0,737 Materie.

327 Cubikcentimeter Dampf.

100° Temperatur des Dampfes.

0,084 Erhebung der Quecksilbersäule in der Glocke.

0,770 Barometerstand.

Dies gibt:

3,434 Gewicht des Liters Dampf.

2,640 spec. Gewicht des Dampfs.

Nach der Berechnung erhält man:

2 Vol. Stickstoff	1,9340
4 „ Kohlenstoff	1,6500
6 „ Sauerstoff	6,6156
6 „ Wasserstoff	0,4128
	<hr/>
	10,6124
$\frac{10,6124}{4}$	$= 2,653$

d. h. genau das durch den Versuch gefundene Resultat.

Durch die Zersetzungsweise, welche dieser Körper durch Kali erleidet, wird man in der Meinung bestärkt, daß derselbe salpetersaures Methylen sey; erwärmt man nämlich eine gewisse Menge davon mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so erfolgt schnelle Zersetzung und die Auflösung erfüllt sich mit deutlich erkennbaren Salpeterkrystallen. Die Bildung dieses Salzes läßt sich nach der Hypothese eines Salpeteräthers nicht erklären. Sie würde nur durch die Voraussetzung verständlich werden, daß es sich durch die Zersetzung eines besonderen, den Amiden ähnlichen Körpers bilde, welcher, indem er das Wasser zerlege, Salpetersäure und Holzgeist gebe. Dieser Körper ließe sich durch die Formel N_2O_4 , C_4H_2 , H_2O ausdrücken, oder könnte auch als wasserfreies salpetersaures Methylen betrachtet werden; allein nach der Rechnung bestünde es alsdann aus:

17,8 Kohlenstoff
2,9 Wasserstoff
20,7 Stickstoff
58,6 Sauerstoff

welche Zahlen sich noch mehr als die vorhergehenden von den mittelst der Analyse erhaltenen entfernen.

Die Existenz des salpetrigen Aethers ist nach den

Analysen gleichfalls unzulässig, denn dieser Aether müßte enthalten:

C ₄	153,0	19,9
H ₆	37,5	4,8
N ₂	177,0	23,0
O ₄	400,0	52,3
	<hr/> 767,5	<hr/> 100,0

Man wird jetzt einsehen, warum wir den in Rede stehenden Körper für salpetersaures Methylen vorzugsweise halten, obgleich dieser Gegenstand neue Untersuchungen erfordert. Bestätigte sich aber diese Meinung, dann würde es interessant seyn, in der Reihe der Alkoholverbindungen den entsprechenden salpetersauren Aether aufzusuchen; die so sehr mannigfaltigen Methoden, nach welchen sich der salpetrigsaure Aether erhalten läßt, lassen vermuthen, daß diese Aufsuchung nicht ohne Erfolg seyn werde.

Oxalsaures Methylen.

Es ist dies die erste Verbindung dieser Klasse, welche wir erhalten haben. Ihre Untersuchung gab unsern Ideen über die wahre Natur des Holzgeistes, worüber wir nach unsern Versuchen über das Methylenhydrat und den schwefelmethylensauren Baryt schon Vermuthungen hatten, erst eine bestimmte Richtung.

Zur Darstellung des oxalsauren Methylen's destillirt man eine Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure, Klee- säure und Holzgeist und erhält in der Vorlage eine geistige Flüssigkeit, welche beim freiwilligen Verdampfen an der Luft einen in schönen rhombischen Blättern krystallisirten Rückstand hinterläßt. In dem Maße, als die Destillation fortschreitet, vermehrt sich die Menge des Products, so daß zuletzt die erhaltene Flüssigkeit zu einer Masse erstarrt. Setzt man dem erkalteten Rückstand in der Retorte 1 Thl. Holzgeist

zu, so erhält man durch wiederholte Destillation noch eine neue Quantität des Products.

Die von beiden Destillationen erhaltenen Krystalle läßt man auf einem Filter gut abtropfen, trocknet sie durch Schmelzen in einem Oelbad und destillirt sie über trockenen Massikot, um sie von der anhängenden Kleesäure zu befreien. Das jetzt erhaltene Product ist das reine oxalsaure Methylen.

Es ist farblos, riecht dem gewöhnlichen Oxaläther ähnlich, schmilzt bei 51° , siedet bei 161° unter dem Druck von 0,761 M., und krystallisirt in Rhomben. In kaltem Wasser löst es sich auf, zersetzt sich aber in der Lösung, besonders beim Erwärmen derselben, bald in Kleesäure und Holzgeist. Auch die frisch bereitete Auflösung dieses Körpers trübt Kalkwasser. Es löst sich in Alkohol und in Holzgeist besser in der Wärme, als in der Kälte. — Wasserhaltige Alkalien zerstören es schnell unter Bildung von kleesauern Salzen und Holzgeist. Wasserfreie Basen, wenigstens das Bleioxyd, zersetzen es nicht. Trockenes Ammoniak verwandelt es in ein neues Product, welches wir später beschreiben werden. — Flüssiges Ammoniak verhält sich damit wie gegen Oxaläther; es wird, wie die nachstehende Formel es versinnlicht, in Oxamid und Holzgeist verwandelt:



Nach den gewöhnlichen Methoden analysirt, gab das oxalsaure Methylen folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	41,0	41,0	41,24
Wasserstoff	5,1	5,5	5,24
Sauerstoff	53,9	53,5	53,53
	100,0	100,0	100,00

Man erhält daraus die empirische Formel $C_8 H_6 O_4$, oder

die rationelle Formel H_2O , C_4H_4 , C_4O_3 . Diese gibt in der That:

8 At. Kohlenstoff	306,10	oder	41,18
6 » Wasserstoff	37,50		5,04
4 » Sauerstoff	400,00		53,78
	<hr/>		
	743,60		100,00
1 At. Methylen	173,05	oder	23,05
1 » Klessäure	443,05		60,92
1 » Wasser	112,50		15,13
	<hr/>		
	743,60		100,00

Essigsaures Methylen.

Man erhält diese Verbindung sehr leicht und in großer Menge durch Destillation von 2 Thl. Holzgeist, 1 Thl. Essig und 1 Thl. Schwefelsäure. Das erhaltene Product läßt durch Behandlung mit Chlorcalcium sogleich eine reichliche Menge einer ätherischen leichten Flüssigkeit abscheiden, welche viel essigsaures Methylen enthält. Zur Abscheidung von noch dabei befindlicher schwelliger Säure und Holzgeist schüttelt man sie mit gebranntem Kalk, und erhält das essigsaure Methylen rein, nachdem man die Flüssigkeit nach einer 24-stündigen Digestion mit Chlorcalcium, zur Abscheidung des Holzgeistes, destillirte.

Es enthält:

Kohlenstoff	49,2
Wasserstoff	8,3
Sauerstoff	42,5
	<hr/>
	100,0

Man berechnet daraus die sehr einfache Formel: $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$ oder $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$, welche sich in die nachfolgende, die des gewöhnlichen Essigäthers analoge, zerlegen läßt: H_2O , C_4H_4 , $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$.

Nach der Rechnung erhält man:

12 At. Kohlenstoff	459,10	oder 49,15
12 » Wasserstoff	75,00	8,03
4 » Sauerstoff	400,00	42,82
1 At. essigsaures Methylen	934,10	100,00
1 At. Methylen	178,05	oder 19,06
1 » Essigsäure	643,55	68,90
1 » Wasser	112,50	12,04
1 At. essigsaures Methylen	934,10	100,00

Es wird keinem geübten Chemiker die Beobachtung entgehen, daß das essigsaure Methylen mit dem gewöhnlichen Ameisenäther isomerisch ist, wie man es aus den folgenden Formeln ersieht:

Essigsaures Methylen $C_{12}H_{12}O_4 = C_4H_4, H_2O, C_8H_6O_3$

Ameisenäther . . $C_{12}H_{12}O_4 = C_8H_8, H_2O, C_4H_2O_3$.

Das essigsaure Methylen ist auf dieselbe Weise verdichtet wie der gewöhnliche Essigäther, denn jedes Atom desselben entspricht 4 Vol. des Dampfes. Man fand das spec. Gewicht seines Dampfes = 2,563.

Nach der Berechnung wäre dasselbe:

12 Vol. Kohlenstoff	5,0592
12 » Wasserstoff	0,8256
4 » Sauerstoff	4,4104
	<hr/>
	$\frac{10,2952}{4} = 2,5738$

Das essigsaure Methylen ist farblos, flüssig, sehr angenehm, dem Essigäther ähnlich riechend. Es siedet bei 58° C. und 0,762 M. Barometerstand, und besitzt bei 22° ein spec. Gewicht von ungefähr 0,919.

Ameisensaures Methylen.

Wir erhielten diesen Aether durch Destillation eines Gemisches von ungefähr gleichen Gewichtstheilen schwefelsauren

Methylen's und sehr trockenen ameisensauren Natron's. Wahrscheinlich könnte man es auch aus ameisensaurem Natron, Holzgeist und Schwefelsäure in angemessenen Mengenverhältnissen darstellen, uns aber gelang es nicht.

Die erstere Methode bietet keine Schwierigkeiten dar, durch gelindes Erwärmen leitet man die Reaction ein und erhält, indem sich die Temperatur nun von selbst erhöht, in der Vorlage fast reines ameisensaures Methylen. — Man destillirt das erhaltene Product zuerst über eine neue Quantität ameisensauren Natrons und hierauf allein aus einer trockenen Retorte im Wasserbad.

Es ist sehr flüchtig, weniger schwer als Wasser, und besitzt einen wenig angenehmen ätherischen Geruch.

Wir machten 3 Analysen mittelst abgesondert dargestelltem Producte und erhielten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	40,7	40,7	40,6
Wasserstoff	6,9	6,8	6,8
Sauerstoff	52,4	52,5	52,6
	100,0	100,0	100,0

Dies gibt die empirische Formel $C_3 H_4 O_4$, und die rationelle Formel $C_4 H_2 O_5$, $C_4 H_4$, $H_2 O$, nach welcher der Körper dem Ameisenäther des Alkohols analog erscheint. Nach der Rechnung erhält man:

8 At. Kohlenstoff	306,0	40,5
8 » Wasserstoff	50,0	6,6
4 » Sauerstoff	400,0	52,9
	756,0	100,0
1 At. Methylen	178,05	22,2
2 » Ameisensäure	465,50	61,6
1 » Wasser	112,50	16,2
	756,05	100,0

Das ameisensaure Methylen zeigt, wie das essigsaure, eine

merkwürdige Isomerie; es ist nämlich gerade so zusammengesetzt, wie die wasserhaltige Essigsäure: $C_4 H_4 O_3, H_2 O$.

Das spec. Gewicht des Dampfes fanden wir = 2,084. Nach der Berechnung ist es:

$$\begin{array}{r} C_4 \quad 3,3728 \\ H_4 \quad 0,5504 \\ O_4 \quad 4,4104 \\ \hline 8,3336 \\ \quad 4 = 2,0834 \end{array}$$

Diese Zahlen stimmen überein und beweisen, daß die Verdichtung des ameisensauren Methylen's dieselbe, wie die des essigsauren ist.

Benzoësaures Methylen

erhält man durch Destillation von 2 Thl. Benzoëssäure, 2 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Holzgeist, und Vermischen des erhaltenen Destillats mit Wasser. Man erhält neue Quantitäten des Körpers, wenn man über den Rückstand der ersten Destillation 2 — 3mal neue Quantitäten Holzgeist destillirt. Das rohe Product wird 2 — 3mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium geschüttelt, abgossen und mit trockenem Massicot rectificirt. Endlich läßt man es so lange kochen, bis sein Siedpunkt nicht mehr steigt, was ungefähr bei 198° geschieht.

Das so dargestellte benzoësaure Methylen gab:

Kohlenstoff	71,4
Wasserstoff	6,2
Sauerstoff	22,4
	<hr/>
	100,0

Man erhält daraus die sehr einfache empirische Formel $C_8 H_4 O$, welche die rationelle Formel $C_{32} H_{16} O_4$, oder besser $C_{16} H_{10} O_3, C_4 H_4, H_2 O$, analog der Formel des gewöhnlichen Benzoëäthers, gibt.

Die Berechnung gibt:

32 At. Kohlenstoff	1224,35	71,00
16 » Wasserstoff	100,00	5,80
4 » Sauerstoff	400,00	23,20
<hr/>		
1 At. benzoësaures Methylen	1724,35	100,00
1 At. Methylen	178,05	10,33
1 » Benzoësäure	1433,80	83,15
1 » Wasser	112,50	6,52
<hr/>		
	1724,35	100,00

Wir versuchten die Darstellung des benzoësauren Methylen's auch durch Destillation von hippursäurem Kalk, Schwefelsäure und Holzgeist, und erhielten aus dem Product:

Kohlenstoff	71,1
Wasserstoff	6,0
Sauerstoff	22,9
<hr/>	
	100,0

und endlich kann man dasselbe auch durch bloße Destillation eines Gemisches von recht trockenem benzoësaurem Natron mit neutralem schwefelsaurem Methylen erhalten.

Das benzoësaure Methylen ist ölig, farblos, besitzt einen angenehmen balsamischen Geruch, bei 17° C. ein spec. Gewicht von 1,10, und siedet bei 198°,5 unter dem Druck von 0,761 M. Es scheint in Wasser nicht löslich zu seyn, löst sich hingegen in Holzgeist, Alkohol und Aether leicht.

Das spec. Gewicht des Dampfs, welches wir = 4,717 fanden, zeigt, daß jedes Atom, wie bei dem gewöhnlichen Benzoëäther, 4 Vol. des Dampfs entspricht.

Nach der Formel berechnet wäre das spec. Gewicht =

32 Vol. Kohlenstoff	13,4912
16 » Wasserstoff	1,1008
4 » Sauerstoff	4,4104
<hr/>	
	$\frac{19,0024}{4} = 4,7506$

was mit dem Versuch so sehr übereinstimmt, daß man wegen des Resultats keinen Zweifel hegen kann.

Oxydchlorkohlensaures Methylen.

Bringt man Holzgeist in einen mit Chlorkohlenoxyd (Phosgen) angefüllten Kolben, so erhöht sich die Temperatur sehr und die Reaction ist in einigen Augenblicken beendigt. Es bilden sich Chlorwasserstoffsäure und oxydchlorkohlensaures Methylen, welches sich, wenn der angewandte Holzgeist etwas wasserhaltig war, in Gestalt eines schweren Oeis absondert und durch Zusatz einer größeren Menge Wasser vollständig abgeschieden werden kann. Man trennt es vom Wasser durch Abgießen, rectificirt es im Wasserbad über einen großen Ueberschuß von Chlorcalcium und Massicot, und digerirt es kalt mit einigen Stücken Chlorcalcium, wenn man befürchtet, daß es noch etwas Holzgeist beigemischt enthalte.

0,402 dieses Aethers gaben, durch glühenden Kalk zer setzt, 0,597 geschmolzenen Chlorsilbers.

0,273 desselben gaben 0,256 Kohlensäure und 0,085 Wasser; demnach in 100 Theilen:

Kohlenstoff	25,9
Wasserstoff	3,4
Chlor *	36,6
Sauerstoff	34,1
	<hr/>
	100,0

Diese Analyse gibt die empirische Formel $C_2 H_2 Cl_2 O_4$, welche sich durch die Formel $H_2 O$, $C_2 H_4$, $C_4 O_3 Cl_2$ ausdrücken läßt, wenn man dieses Product als analog mit dem durch einen von uns entdeckten Chlorkohlensäure-Aether betrachtet. *)

*) Vergl. diese Annalen Bd. X. S. 277

C ₆	306,04	25,9
H ₄	37,50	3,1
Cl ₂	442,64	37,3
O ₄	400,00	33,7
	<hr/> 1186,18	<hr/> 100,0

Man kann sich die Entstehung des neuen Körpers nach folgender Uebersicht versinnlichen:



Es wird demnach 1 At. Wasser des Holzgeistes zersetzt; der Sauerstoff tritt an die Chlorkohlensäure, um das Chlor wieder zu ersetzen, welches sich in Chlorwasserstoffsäure verwandelte. Die neue so gebildete Oxydchlorkohlensäure und das Methylenhydrat, welches nach der Zersetzung des Wassers im Holzgeiste übrig bleibt, befinden sich genau in den zur Bildung des oxydchlorkohlensauren Methylen's nöthigen Mengenverhältnissen.

Der neue Körper ist farblos, sehr leichtflüssig, besitzt einen durchdringenden Geruch, ist sehr flüchtig und schwerer als Wasser. Er brennt mit einer grünen Flamme.

Saures schwefelsaures Methylen oder Schwefelmethylen- säure.

Unter den Verbindungen des Methylen's gibt es solche, die sauer sind und der Schwefelweinsäure und Phosphorweinsäure entsprechen. Wir sind weit von einer vollkommenen Untersuchung derselben entfernt, da wir in dieser ersten Arbeit uns nur darauf beschränken wollten, ihre Existenz und Natur aufser Zweifel zu setzen.

Vermischt man concentrirte Schwefelsäure mit Holzgeist, so findet bedeutende Erhitzung statt und es bildet sich eine große Menge von saurem schwefelsaurem Methylen; man erhält selbst manchmal beim freiwilligen Verdunsten der Mi-

schung den Körper krystallisirt, jedoch konnten wir die Krystalle nicht wieder nach Willkühr hervorbringen.

Sehr leicht kann man sich den Körper mittelst schwefelmethylensauren Baryts darstellen. Man löst zu dem Ende das Salz in Wasser, versetzt nach und nach die Lösung zur Abscheidung des Baryts mit Schwefelsäure, und dampft die Flüssigkeit, nachdem sie filtrirt worden, im luftleeren Raum ein, wo sie, nachdem sie Syrupconsistenz bekommen hat, das saure schwefelsaure Methylen in weissen Nadeln herauskrystallisiren läßt.

Dieser Körper ist sehr leicht veränderlich; im luftleeren Raum zersetzt er sich schnell unter Bildung von schwefliger Säure. Er ist sehr sauer, löst sich leicht in Wasser, weniger gut in Alkohol, und bildet mit allen mineralischen Basen Doppelsalze, welche alle auflöslich sind. Zersetzt man die Salze der Alkalien durch Wärme, so geben sie neutrales schwefelsaures Methylen in grosser Menge.

Das Doppelsalz des Baryts krystallisirt vollkommen regelmässig und leicht. — Das des Kalks ist zerfließlich, und das Kalisalz krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen. — Die übrigen haben wir nicht untersucht.

Schwefelmethylensaurer Baryt.

Dieses Salz, welches wir in dem vorhergehenden Artikel als bekannt voraussetzten, erhält man sehr leicht auf folgende Weise: Man vermischt allmählig 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit erhitzt sich sehr stark, und die erzeugte Wärme reicht hin, um die Bildung der neuen Säure zu vollenden. Die verdünnte Flüssigkeit sättigt man mit Baryt, trennt den entstandenen schwefelsauren Baryt durch Filtration, leitet Kohlensäure hindurch, um den kleinen Ueberschuß von Baryt zu entfernen, und erhält so nach nochmaligem Filtriren eine reine neutrale Lösung von

schwefelmethylensaurem Baryt. Man verdampft die Flüssigkeit anfangs im Wasserbade und bemerkt hierbei, wie beim Abdampfen von schwefelweinsaurem Baryt, die Abscheidung einer kleinen Quantität schwefelsauren Baryts. Man darf deshalb das Verdampfen nicht auf diese Weise bis zu Ende fortsetzen, sondern muß, sobald die Flüssigkeit so weit abgedampft ist, daß sie Krystalle geben kann, die Abdampfschale über gebrannten Kalk in eine Schachtel stellen, um die Verdampfung in der Kälte zu beendigen. Man erhält das Salz in schönen viereckigen Blättern. Die Mutterlauge gibt sehr leicht beim weiteren Abdampfen bis zum letzten Tropfen schöne große Krystalle.

Der schwefelmethylensaure Baryt ist farblos und besitzt einen kühlenden Geschmack; an der Luft verwittert er, noch schneller aber im luftleeren Raum, wo er ganz trüb wird. Erhitzt man ihn, so decrepitiert er und verwittert, ohne zu schmelzen. Eine stärkere Hitze zerlegt ihn in schweflige Säure, brennbares Gas, Wasser, neutrales schwefelsaures Methylen, und als Rückstand bleibt schwefelsaurer Baryt, gefärbt durch eine Spur Kohle. Erhitzt man ihn an der Luft, so gibt er bald brennbares Gas und hinterläßt vollkommen weißen schwefelsauren Baryt.

Die Analyse dieses Salzes bot keine Schwierigkeiten dar und wurde nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt. Das analysirte Salz stellte schöne Krystalle dar und war an freier Luft getrocknet.

- I. 0,750 gaben gegülit 0,438 schwefelsauren Baryts, oder 58,5 in 100 Theilen.
- II. 2,712 gaben 1,587 schwefelsauren Baryt = 58,5 in 100 Theilen.
- III. 1,000 gaben, mit einem Gemisch von Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, 1,189 schwefelsauren Baryts.

- IV. 1,500 gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,350 Wasser und 0,331 Kohlensäure = 6,10 Kohlenstoff und 2,59 Wasserstoff in 100 Theilen.
- V. 1,129 hinterließen, 48 Stunden lang im trockenen luftleeren Raum gelassen, 1,013. Da das Salz seine Form behalten hatte, so zerbrach man die Krystalle und stellte das Schälchen von Neuem in den luftleeren Raum, allein den Tag nachher zeigte das Salz noch sein früheres Gewicht von 1,013. Der Gewichtsverlust entspricht 10,2 in 100 Theilen Krystallisations- oder Decreptionationswasser.

Es waren demnach im Ganzen erhalten worden:

Schwefelsaurer Baryt	58,5
Schwefelsäure	20,4
Kohlenstoff	6,1
Wasserstoff	1,5
Wasser	10,2
Verlust, oder Sauerstoff	3,3
	<hr/>
	100,0

Die in dem Salze enthaltene organische Substanz besteht demnach aus:

Kohlenstoff	6,1	oder 55
Wasserstoff	1,5	13
Sauerstoff	3,3	32
	<hr/>	
	10,9	100

was, so viel man nur erwarten kann, mit der Zusammensetzung des Methylenhydrats übereinstimmt.

Die Analyse des Salzes stimmt demnach genau mit den Resultaten überein, welche sich aus einer, der des schwefelweinsäuren Baryts analogen Formel berechnen lassen. Die des schwefelweinsäuren Methylen's wäre in der That H_2O .

$C_4 H_4, SO^3 + BaO, SO_3 + H_2 O_2$; und für 100 Theile berechnet man daraus:

1 At. schwefelsaurer Baryt	1458,09	58,8
1 » Schwefelsäure	501,16	20,2
4 » Kohlenstoff	153,04	6,1
6 » Wasserstoff	37,50	1,5
1 » Sauerstoff	100,00	3,5
2 » Wasser	225,00	9,9
	<hr/>	<hr/>
	2474,79	100,0

Man wird auf der Stelle und ohne Berechnung einsehen, daß die Resultate, welche diese Formel gibt, nicht verändert werden, wenn man derselben 1 At. Wasserstoff abzüge, und dennoch ist dies die einzige Veränderung, welche sie erleiden müßte, um eine Verbindung darzustellen, welche den Holzgeist des Hrn. Liebig enthielte. Diese Sonderbarkeit verdiente bemerkt zu werden und hat uns sehr in Verlegenheit gesetzt, weil das schwefelweinsaure Methylen eine der ersten Verbindungen ist, welche wir analysirt haben.

Verbindungen, analog den Amiden.

Wir wollen jetzt eine neue Klasse von Körpern beschreiben, welche mit den von einem von uns Oxamethan und Urethan benannten Körpern analog sind.

Sie bilden sich, wenn gewisse neutrale Salze des Methylen's mit trockenem und selbst mit flüssigem Ammoniak behandelt werden. — Es gelang uns sehr leicht das Oxamethylan und Urethylan darzustellen, welche dem Oxamethan und Urethan entsprechen; allein wir fanden außerdem noch das Sulfomethylan, welches in der Reihe der Alkoholverbindungen nicht bekannt ist.

In allen diesen Körpern hat das Ammoniak die Hälfte des Methylen's ersetzt, welches sich wieder in Holzgeist verwandelte, während der Rest der Elemente des angewandten

Products durch Vereinigung mit Ammoniak die neue Verbindung bildet.

Das salpetersaure, benzoësaure und essigsäure Methylen haben uns durch Behandlung mit Ammoniak nichts gegeben, und wir gestehen, daß uns diese Wirkungslosigkeit hinsichtlich des salpetersauren Methylen's befremdete.

Sulfomethylan.

Leitet man einen Strom trockenen Ammoniakgases in reines schwefelsaures Methylen, so verwandelt es sich bald unter starker Erhitzung in eine weiche krystallinische Masse, welche wahrscheinlich aus einem Gemisch von nicht angegriffenem schwefelsaurem Methylen und der neuen Materie besteht.

Um diese zu erhalten behandelt man schwefelsaures Methylen mit flüssigem Ammoniak, mit welchem es sich auf's heftigste erhitzt. Hat man 8 — 10 Grm. des schwefelsauren Methylen's genommen, so ist die Erhitzung und Reaction so heftig, daß Massen der Flüssigkeit wie durch eine Art Explosion aus dem Gefäße geschleudert werden.

Die zurückgebliebene, mit Wasser gänzlich mischbare Flüssigkeit gibt beim Abdampfen im luftleeren Raum Krystalle in sehr schönen breiten durchsichtigen Blättern. Unglücklicher Weise sind dieselben zerfließlich, so daß es schwer ist, sie aufzubewahren; allein man kann sie willkürlich immer wieder in großen Krystallen erhalten, wenn man die Flüssigkeit einige Stunden lang in den trockenen luftleeren Raum stellt.

Das Sulfomethylan stellt sich wahrscheinlich dar als 1 At. neutralen, wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks, verbunden mit 1 At. neutralen wasserfreien schwefelsauren Methylen's, oder als 1 At. wasserhaltigen schwefelsauren Methylen's, verbunden mit 1 At. Sulfamid; allein die Analysen ließen uns

hierüber einige Zweifel, da dieselben wegen der Zerfließlichkeit der Verbindung sehr schwierig sind.

Oxamethylan.

Leitet man einen Strom trockenen Ammoniakgases auf oxalsaures Methylen, so erhitzt es sich ein wenig, allein die Reaction geht nur so lange fort, als man das oxalsaure Salz im Fluß erhält. Im letzteren Fall wird es bald fest, wenn auch die Temperatur dieselbe bleibt, und gesteht endlich ganz zu einer weißen krystallinischen Masse. Wieder in siedendem Alkohol aufgelöst, gibt sie beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung kubische perlmutterglänzende Krystalle, deren Aussehen an das der von Hrn. Chevreul aus der Fleischbrühe erhaltenen Substanz erinnert.

Die Analyse dieses Products erklärt die Natur und Entstehung desselben sehr klar:

- I. 0,307 Materie gaben 0,388 Kohlensäure und 0,140 Wasser.
- II. 0,273 Materie gaben 33 C.Cent. feuchtes Stickgas bei 16° und 0,754 M. Barometerstand.

Es berechnet sich hieraus:

Kohlenstoff	35,0
Wasserstoff	5,0
Stickstoff	13,9
Sauerstoff	46,1
	<hr/>
	100,0

Man entwickelt daraus die empirische Formel $C_{12}H_{10}N_2O_8$, welche sich durch folgende rationelle Formel ausdrücken läßt:

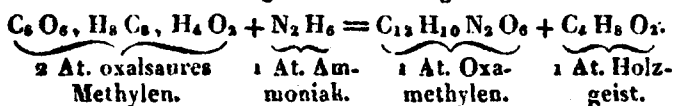


Man hat demnach 1 At. oxalsaures Methylen und 1 At. Oxamid, wie in dem Oxamethan, und dies ist es, was uns bestimmte dem neuen Product den an diese Analogie erinnernden

Namen Oxamethylan zu geben. — Nach der Berechnung erhält man:

C ₁₂	459,1	35,5
H ₁₀	62,5	4,8
N ₂	177,0	13,6
O ₆	600,0	46,1
	<hr/>	
	1298,6	100,0

Um die Bildung des Oxamethylan's zu verstehen, muß man annehmen, daß sich bei der Einwirkung des Ammoniakgases auf das oxalsaure Methylen Holzgeist bilde, wie sich Alkohol bildet, wenn man Ammoniakgas auf Oxaläther einwirken läßt, wie dieses einer von uns gemeinschaftlich mit Hrn. Boullay schon längst bewiesen hat. — Nach dieser Annahme erhält man folgende Gleichung:



Ueber die rationelle Constitution des Oxamethylan's haben wir hinsichtlich dessen, was man vom Oxamethan weiß, nichts hinzuzufügen.

Urethylan.

Wir haben bloß ausgemittelt, daß das chlorkohlensaure Methylen sich wie der oxydchlorkohlensaure Aether verhält, wenn man es mit flüssigem Ammoniak zusammenbringt. Es entwickelt sich viel Wärme, die Materie verschwindet und neben einer großen Menge Chlorammonium bildet sich ein in Nadeln krystallisirbares, zerfließliches Product, welches wahrscheinlich nichts anders als Urethylan ist.

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich nun zum Schluß mit einigen Worten folgendermaßen zusammenfassen:

- 1) Der Holzgeist entspricht dem Alkohol.
- 2) Indem er die Hälfte seines Wassers abgibt, bildet er einen gasförmigen Aether.
- 3) Sein Radical verbindet sich Volumen zu Volumen mit den Wasserstoffsäuren zu neutralen wasserfreien Salzen.
- 4) Er verbindet sich Atom zu Atom mit den Sauerstoffsäuren und bildet mit denselben neutrale, immer wasserhaltige Salze.
- 5) Er bildet mit der Phosphorsäure und Schwefelsäure saure Salze, welche mineralische Basen auflösen und Doppelsalze damit bilden.

Indem wir die Darstellung dieser langen Untersuchung schliessen, wird man uns verzeihen, wenn wir uns hinsichtlich der untersuchten Materien einige Bemerkungen erlauben.

Es ist jetzt entschieden, dass die Aethertheorie eine von denjenigen Theorien ist, welche in der organischen Chemie häufige und bestimmte Anwendungen finden werden. Nicht minder entschieden ist es, dass die organische Chemie den bis dahin unbekannten Charakter von Bestimmtheit, welcher es in einer Reihe verwickelter Erscheinungen möglich macht alles vorauszusehen, zu erklären und der Rechnung zu unterwerfen, blos dieser Theorie verdankt. Blicben nach den ersten Arbeiten über die Aetherarten noch einige Zweifel in dieser Hinsicht, so müßten sie verschwinden, wenn man sieht, dass uns der Holzgeist eine Reihe von Verbindungen darbietet, welche mit denen des gewöhnlichen Alkohols ganz parallel geht.

Wenn, wie wir es annehmen, das Methylen CH_2 , das ölbildende Gas C_2H_2 und der Faradaysche Kohlenwasserstoff C_4H_4 isomerische Verbindungen sind, so verspricht das Studium derselben und das ihrer Verbindungen für die Chemie und die Physik die wichtigsten Resultate.

Niemals hat sich eine schönere Gelegenheit dargeboten,

um den Einfluß der Anzahl der Atome oder ihrer Verdichtung auf die Bildung chemischer Verbindungen oder die physischen Eigenschaften dieser Körper kennen zu lernen. Wir haben hier in der That 3 ganz verschiedene, aus den nämlichen Atomen gebildete und wie die Zahlen 1, 2, 4 verdichtete Substanzen, welche unter einander in den einfachsten Verhältnissen stehen, die man sich nur denken kann. — Diese Isomerien sind nicht die einzigen, welche man als aus dieser neuen Reihe von Verbindungen hervorgehend bezeichnen kann. Man hat schon gesehen, daß das Methylenhydrat mit dem eigentlichen Alkohol, das oxalsäure Methylen mit der Bernsteinsäure, das ameisensäure Methylen mit der Essigsäure und das essigsäure Methylen mit dem Ameisenäther des Alkohols isomerisch ist. Endlich würde das kohlen-säure Methylen mit der Citronensäure isomerisch seyn, und das citronensäure Methylen mit dem Zucker, was interessante Zusammenstellungen erlauben wird, wenn uns diese Körper einmal bekannt seyn werden.

Man kann schon das ganze Interesse dieses Studiums schätzen, wenn man die folgenden Betrachtungen erwägt:

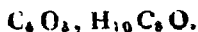
- 1) Das Methylen scheint beständiger zu seyn, als der Doppel-Kohlenwasserstoff, und dieser ist es wieder mehr, als der Faraday'sche Kohlenwasserstoff.
- 2) Der letztere ist leichter flüssig zu machen, als der Doppel-Kohlenwasserstoff, und alles läßt schließen, daß der letztere es wieder mehr seyn werde, als das Methylen.
- 3) Die Verbindungen des Methylen's sind beständiger, als die des Kohlenwasserstoffs, und ungefähr in demselben Verhältniß.
- 4) Die Verbindungen des Methylen's sind flüchtiger, als die des Kohlenwasserstoffs, und man könnte vielleicht nach

einigen derselben den Unterschied berechnen, welcher die übrigen unterscheiden wird.

Notiz über die Theorie des Methylen's.

In der so eben vorgetragenen Abhandlung hat man die Existenz eines Radicals angenommen, welches wir im Zustande vollkommener Reinheit bis jetzt noch nicht haben isolirt darstellen können. Für diejenigen, welchen die Aethertheorie geläufig ist, wird es übrigens augenscheinlich seyn, daß seine Existenz nichts zur Sache thut, da die unbestreitbare Existenz des Doppelt-Kohlenwasserstoffs keine der Schwierigkeiten dieser Theorie aufhebt.

In einer von Hrn. Bouliay und einem von uns bekannt gemachten Arbeit über die zusammengesetzten Aetherarten des Alkohols hat man festgestellt, daß diese Körper Salze, analog den Ammoniaksalzen, sind, und daß man als Basis derselben entweder den Doppelt-Kohlenwasserstoff oder den Schwefeläther selbst betrachten kann, wonach man, nehmen wir den Oxaläther als Beispiel, folgende Formel erhält:



In dem ersten Falle ist das Salz wasserhaltig, in dem andern ist es wasserfrei.

Die meisten Chemiker und selbst die, welche sich insbesondere mit dem Studium der organischen Chemie befaßten, haben lange Zeit diese Ideen bekämpft; endlich haben sie dieselben angenommen.

Jedoch ist die Aethertheorie noch jetzt Gegenstand von Discussionen, über welche man sich nothwendiger Weise erklären muß, um damit zu Ende zu kommen und die Theorie des Methylen's vollkommen klar zu machen.

In Frankreich betrachten wir allgemein das Ammoniak N, H_3 als eine Basis. Da wir nun die Analogie der Aether-

arten mit den Ammonialsalzen angenommen haben, so müssen wir auch den Doppelt-Kohlenwasserstoff als eine Basis betrachten, und in Folge dessen in der so eben beschriebenen Reihe von Verbindungen ein Radical wie das Methylen annehmen.

Hr. Berzelius nimmt im Gegentheil an, daß das Ammoniak an und für sich keine Basis sey, und um die Bildung der Ammoniakamalgame zu erklären nimmt er, von einem Gesichtspunkt ausgehend, welcher vor langer Zeit von Hrn. Ampère vorgeschlagen wurde, die Existenz eines Metalls N_2H_8 , welches sich in allen Ammoniakverbindungen befinde, das Ammonium an, und welches man nicht mit dem früher von ihm angenommenen Radical gleichen Namens verwechseln darf.

In Folge dessen ist Hr. Berzelius bewogen, in den Aetherarten, deren Analogie mit den Ammoniakverbindungen er annimmt, ein dem Ammonium analoges Radical anzunehmen. Es würde die Formel C_8H_{10} haben; der Aether wäre das Oxyd dieses Radicals und hätte die Formel $C_8H_{10}O$, und dieses spielte die Rolle einer Basis, analog dem Kali. Herr Berzelius stellt hiernach die Aetherverbindungen folgendermaßen dar:

C_8H_{10} unbekanntes Radical.

C_8H_{10}, O Aether.

$C_8H_{10}, O + H_2O$ Alkohol.

$C_8H_{10} + Cl_2$ Chlorwasserstoffäther.

$C_8H_{10}, O + C_4O_3$ Oxaläther u. s. w.

Des heisst, er nimmt eine der Hypothesen an, welche Herr Boullay und einer von uns in ihrer Abhandlung über die zusammengesetzten Aetherarten vorschlugen, worin man es als Thatsache hinstellte, daß man den Aether als eine Basis, die Aetherarten als Salze dieser Basis, und den Alkohol als ein Hydrat des Aethers betrachten kann.

Dieselben Ideen könnte man auch auf die Verbindungen des Methylen's anwenden und demnach ein Radical analog dem Ammonium, mit der Formel $C_4 H_6$, annehmen. Man würde hiernach die in der Abhandlung gegebenen Formeln mit folgenden vertauschen müssen:

$C_4 H_6$ unbekanntes Radical.

$C_4 H_6, O$ Aether des Holzgeistes.

$C_4 H_6, O + H_2 O$ Holzgeist.

$C_4 H_6, Cl_2$ Chlorür, welches wir chlorwasserstoffsaurer Methylen genannt haben.

$C_4 H_6, O + C_4 O_3$ oxalsaurer Aether, entsprechend dem oxalsauren Methylen.

Diese Beispiele reichen hin, um zu zeigen, daß die von uns gegebenen Formeln alle ähnliche Veränderungen zulassen.

Die schon festgestellte Analogie der Ammoniakverbindungen mit den Aetherarten des Alkohols wiederholt sich demnach hinsichtlich der Verbindungen des Holzgeistes wieder. Allein die Schwierigkeiten, welche die Meinungen der Chemiker über die Theorie der Ammoniakverbindungen spalten, werden weder durch das Studium der Alkoholverbindungen, noch durch das der Holzgeistverbindungen gehoben.

Jeder kann demnach bei dem gegenwärtigen Zustand der Dinge in den Verbindungen, welche diese Körper eingehen, die Existenz einer gewissen Anzahl zusammengesetzter Metalle annehmen, um das Ammoniak, das Doppelt-Kohlenwasserstoffgas, das Methylen und selbst den Phosphorwasserstoff, das Naphthalin, das Citronenöl, das Copaivabalsamöl, das Terpentineröl etc. zu ersetzen. Jeder kann auch mit uns in allen diesen Substanzen Körper sehen, welche an und für sich die Rolle einer Basis spielen, ohne zu neuen Theorien seine Zuflucht zu nehmen.

Alles reducirt sich zuletzt auf einen Punkt. Nimmt man die zusammengesetzten metallischen Radicale an, so vermeidet

man die Annahme der chlorwasserstoffsäuren oder analoger Salze und ersetzt sie durch Chlorüre. Im entgegengesetzten Falle muß man annehmen, daß es wirklich chlorwasserstoffsäure Salze aller wasserstoffhaltigen Basen gibt. Wenn uns aber die Ammoniaktheorie im Zweifel ließ, so ist die Theorie der Chlorverbindungen und der chlorwasserstoffsäuren zu dunkel, um uns aufzuklären.

Wir wollen diese Discussion mit der Bemerkung beschließen, daß das von uns als Methylen betrachtete Gas nicht in Wasser auflöslich und nicht alkalisch zu seyn scheint, und daß die Salze des Methylen's, wie die Aetherarten, den gewöhnlichsten Reactionen der Mineralsalze widerstehen. So ist das schwefelsäure Salz ohne Einwirkung auf die Barytsalze, das oxalsäure Salz schlägt die Kalksalze nicht nieder, und das chlorwasserstoffsäure trübt nicht die Silbersalze etc. In der schon angeführten Arbeit über die zusammengesetzten Aetherarten hat man dieselben Eigenschaften schon hervorgehoben, ohne sich von ihnen stören zu lassen. — Es ist bestimmt, daß alle diese Körper den chemischen Reactionen widerstehen, oder sie in den meisten Fällen nur auf eine langsame unvollkommene Weise erleiden.

Da dieser Einwurf schon mehrmals gemacht worden ist, glauben wir eine Erklärung wiedergeben zu müssen, welche von Hrn. Ampère, dem die Chemie schon so viele glückliche Bemerkungen verdankt, vorgeschlagen worden ist.

Er schreibt den Widerstand, welcher die Kohlenwasserstoffe und ihre Verbindungen charakterisirt, dem Umstand zu, daß sie die Electricität nicht leiten. Es ist bekannt, daß jede chemische Wirkung electriche Bewegungen veranlaßt, und man sieht ein, daß, wenn die Leitungsfähigkeit sehr unvollkommen ist, die zur chemischen Wirkung nothwendigen molecularen Bewegungen in Folge dessen auch mehr oder minder langsam und manchmal gar nicht stattfinden können.

Wir bemerken jedoch, daß unter den jetzt bekannten ätherartigen Verbindungen eine, das schwefelsaure Methylen, mit Hülfe einer gelinden Wärme Erscheinungen doppelter Zersetzung zeigt, welche gänzlich mit denen der eigentlichen Salze verglichen werden können.

Die Chemiker, welche den Gesetzen der Zusammensetzung dieser Körper einige Wichtigkeit beilegen, werden gewiß wenig anstehen die von uns angenommenen Ansichten zu theilen. In dem Maafse, als die Wissenschaft sich ausbreitet, müssen Einzelheiten ihre Wichtigkeit verlieren und vor den aus der Constitution der Körper selbst gezogenen Charakteren, den einzigen unveränderlichen, verschwinden.

Geschichtliche Notiz über den Holzgeist.

Um alle Verwirrung in dem Geiste des Lesers zu vermeiden, haben wir in dem Laufe dieser Abhandlung die Ideen oder Analysen, welche seitdem über den Holzgeist ausgesprochen oder bekannt gemacht wurden, nicht angeführt und besprochen. Wir wollen jetzt einen Ueberblick über die seitherigen Untersuchungen dieses Körpers geben.

Die Entdeckung des Holzgeistes verdankt man Hrn. Philipps Taylor, dessen längerer Aufenthalt in Frankreich uns Gelegenheit gab, seine seltenen Talente schätzen zu lernen. Er entdeckte den Holzgeist im Jahr 1812, machte seine Beobachtungen aber erst 1822 bekannt und blos beiläufig in einem an die Redaction des Philosophical journal gerichteten Briefe.

Hr. Döbereiner hatte kurz vorher angekündigt, daß er wirklichen Alkohol unter den Producten der Destillation des Holzes gefunden habe, und Hr. Taylor bemerkte dagegen, daß die eigenthümliche, als Alkohol bezeichnete Flüssigkeit diesem in vieler Hinsicht allerdings gleiche, dennoch aber durch wesentliche Eigenschaften von ihm verschieden

sey: Wie dieser sey er flüchtig, entzündlich, mit Wasser vermischtbar, löse er Kampher und Gummiharze auf und könne ihn bei manchen industriellen Anwendungen ersetzen; allein mit concentrirter Schwefelsäure behandelt gebe er keinen Schwefeläther. Hr. Taylor betrachtet ihn demnach als ein besonderes Product und bezeichnet ihn mit dem Namen Pyro-Holzäther.

Die Beobachtungen des Hrn. Taylor sind von der vollkommensten Genauigkeit und ließen uns den Holzgeist mit allen ihm zugeschriebenen Eigenschaften wiederfinden.

Verschiedene Autoren beschäftigten sich hierauf mit demselben Gegenstand; Hr. Coffin (*Annales de chimie et de physique* Bd. XII. p. 206) glaubte einige Analogie dieses Körpers mit dem Pyro-Essiggeist zu finden. Die Herren Macaire und Marcet (*Bibliothèque universelle* Bd. XXIV. p. 126) schreiben ihm Eigenschaften zu, welche ihn den ätherischen Oelen ähnlich erscheinen lassen. Hr. Gmelin und Hr. Berzelius machten beide in ihren Lehrbüchern einige ihnen eigenthümliche Bemerkungen über diesen Körper.

Was am meisten bei diesen verschiedenen Arbeiten auffällt, ist die augenscheinliche Verwechselung zweier Körper mit einander, nämlich des wahren Holzgeistes mit irgend einem in Wasser unlöslichen empyreumatischen Oele. Man begreift kaum, wie so viele Schriftsteller zu einer Zeit, als der Holzgeist in England schon Handelsartikel war, nur leere Meinungen aufstellen konnten.

Wir würden die Aufzählung der unserer Untersuchung vorangegangenen Arbeiten beschließen, hätten wir nicht noch einer Abhandlung des Hrn. Liebig zu erwähnen, deren Resultate sich von den unsrigen im höchsten Grade entfernen.

Da aber durch die willkührliche Auslegung, welche Hr. Liebig seiner Analyse des Holzgeistes gab, dieser dem Schwefeläther und demzufolge dem Alkohol zur Seite gestellt wurde,

könnte man glauben, daß einige Aehnlichkeit zwischen unsern Arbeiten stattfindet; um das Gegentheil zu beweisen, haben wir nur die Resultate des Hrn. Liebig anzuführen.

Durch Destillation des Holzeßigs erhält er den Holzgeist sehr unrein, gefärbt durch eine pechartige Materie und gemischt mit einem empyreumatischen Oel, welches flüchtiger ist als der Holzgeist selbst, und dessen vollständige Abscheidung seiner Ansicht nach mittelst der bekannten Methoden niemals gelingen dürfte.

Hr. Liebig bewirkt diese Trennung dadurch, daß er den Holzgeist zuerst rectificirt und hernach mit Chlorcalcium sättigt. In der That löst der Holzgeist, wie der Weingeist, eine beträchtliche Menge Chlorcalcium auf. Das empyreumatische Oel scheidet und sammelt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und kann dann leicht abgenommen werden. Hr. Liebig destillirt alsdann die übrige Flüssigkeit mit der Vorsicht im Wasserbad, daß das zuerst Uebergehende besonders aufgefangen wird. Die nun übergehende Flüssigkeit ist reiner Holzgeist, welche er von allem Wasser durch wiederholte Rectificationen über neues Chlorcalcium befreit, bis der Siedepunkt constant bleibt.

Der so dargestellte Holzgeist ist farblos, dünnflüssig, durchdringend nach Aether riechend, und stechend pfefferartig schmeckend; er siedet bei 60° C. und sein spec. Gewicht ist bei 18° = 0,804. Er brennt mit einer blauen, wenig glänzenden Flamme.

Hr. Liebig hat 6 Analysen des Holzgeistes gemacht; die 2 ersten gaben ihm:

Kohlenstoff	48,0
Wasserstoff	11,7
Sauerstoff	40,3
	<hr/>
	100,0

allein nach nochmaliger Rectification des Products über Chlorcalcium erhielt er :

Kohlenstoff	54,7
Wasserstoff	11,1
Sauerstoff	34,2
<hr/>	
	100,0

was sich ungefähr durch die Formel $C_8 H_{10} O_2$ ausdrücken läßt.

Hr. Liebig glaubt mit Hrn. Berzelius, daß man diese Formel als die einer Art oxydirten Aethers $C_8 H_{10} O + O$ betrachten müsse. — Aus der Existenz dieses vermeintlichen Aethers zog Hr. Liebig die Folgerung, daß die Theorie, welche den Kohlenwasserstoff mit dem Ammoniak zusammenstellt, verworfen werden müsse.

Hr. Liebig reinigt also den Holzgeist durch Sättigung mit Chlorcalcium, welcher ein Oel abscheidet, und destillirt ihn alsdann über Chlorcalcium. Diese Methode ist uns immer sehr schlecht gelungen. Wir sahen nie die Abscheidung eines Oels und sahen immer die Auflösung des Chlorcalciums bei der Destillation sich aufblähen und als Schaum übergehen, so daß dieselbe in den meisten Fällen unausführbar wird. Endlich behält das Chlorcalcium selbst im siedenden Wasserbad so viel Holzgeist zurück, daß man den größten Theil dieses Products verliert.

Wir müssen gestehen, daß wir uns die enorme Verschiedenheit der Analyse des Hrn. Liebig von der unsrigen nicht zu erklären wissen.

Hinsichtlich des Gebrauchs, welchen Hr. Liebig von dieser Analyse gemacht hat, um die Aethertheorie anzugreifen, müssen wir fragen, in wiefern es diese Theorie anging, ob unter den zahlreichen analysirten organischen Materien eine gefunden werden konnte, welche ungefähr die Formel C_8

$H_{10}O_2$ hat? Kannte man das Atomgewicht dieser Materie? Hatte man durch irgend eine Thatsache ihren Zusammenhang mit dem Alkohol oder dem Aether dargethan?

Man hatte in dieser Richtung nichts gethan, noch irgend etwas versucht, und sich mit einer Formel begnügt, welche zuletzt nichts bewies, weil sie in der von uns angenommenen Theorie eben so gut ein wasserhaltiges Oxyd des Kohlenwasserstoffs C_8H_5O , H_2O als ein Aetheroxyd $C_8H_{10}O_2$ darstellen konnte.

Die Analyse des Holzgeistes des Hrn. Liebig reichte demnach, selbst wenn sie vollkommen gewesen wäre, in nichts hin, um die rationelle Formel dieses Körpers aufzustellen, und dieses Beispiel wird ganz die Nothwendigkeit zeigen, wie man bei der Auslegung der Analyse der Materien die grösste Rücksicht auf die chemischen oder physischen Eigenschaften derselben haben müsse, wenn man nicht in die schwersten Irrthümer verfallen will.

Es ist nach dem Vorhergehenden sehr klar, daß Hr. Taylor den Holzgeist vollkommen kannte und daß die nach ihm kommenden Chemiker seiner Geschichte nichts zufügten. Die einen stellten ihn mit dem Alkohol, die andern mit den Aetherarten oder den ätherischen Oelen zusammen, und niemand sah darin einen neuen Alkohol, gebildet nach der Art des gewöhnlichen Alkohols, aber durch ein neues Radical. Niemand hat festgestellt, daß zwischen diesem Körper und dem Alkohol Verhältnisse bestehen, wie z. B. zwischen dem Natron und dem Kali in der anorganischen Chemie, und diese Basis unserer Arbeit scheint uns wirklich neu zu seyn.

(Annales de chimie et de physique Bd. 58 S. 5.)

Nachtrag.

Fluorwasserstoffsäures Methylen.

Man erhält diese wichtige Verbindung, wenn man ein Gemische von Fluorkalium und schwefelsaurem Methylen gelinde erwärmt, was in Glasgefäßen geschehen kann. Das neue Product ist ein Gas, welches man, um es von allen fremden Körpern zu befreien, über Wasser auf sammeln kann.

Es ist farblos, riecht angenehm eigenthümlich ätherartig, brennt unter Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure mit einer Flamme, welche der des Alkohols ähnlich ist. In Wasser löst es sich nur wenig: 100 Theile Wasser nehmen 166 auf. Löst man es mit Sauerstoffgas in einem Eudiometer verpuffen, so gibt es ein dem seinigen gleiches Volumen Kohlensäuregas, während $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff verschwinden. Sein spec. Gewicht fanden wir $= 1,186$.

Das fluorwasserstoffsäure Methylen besteht demnach aus 1 Vol. Methylen und 1 Vol. Fluorwasserstoffsäure, verdichtet zu einem einzigen Volumen. Um sich das spec. Gewicht des fluorwasserstoffsäuren Methylen's zu erklären, muß man, wie es Hr. Ampère voraussetzte, annehmen, daß die Fluorwasserstoffsäure $\frac{1}{2}$ Vol. Fluor und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff enthalte. Es ist das erstemal, daß diese Zusammensetzung einer entscheidenden Probe unterworfen wird. Hier läßt in der That die Analogie zwischen dem chlorwasserstoffsäuren und fluorwasserstoffsäuren Methylen keinen Zweifel mehr über die wahre Verdichtung der Elemente der Fluorwasserstoffsäure.

Wir erhitzen schwefelsauren Doppelt-Kohlenwasserstoff mit Fluorkalium und erhielten eine kleine Menge eines Gases, welches unter Verbreitung von Fluorwasserstoffgas wie Doppelt-Kohlenwasserstoffgas brannte. Dieses Gas kann über Wasser aufgefangen werden. Wir könnten nur eine kleine

Menge davon erhalten, was wahrscheinlich von der Unreinheit des schwefelsauren Kohlenwasserstoffs herrührt; wir werden aber diese Untersuchung fortsetzen, weil wir überzeugt sind, daß das Gas der Fluorwasserstoffäther ist, welcher der Alkoholreihe angehört.

(Institut No. 101. 1835.)

Organisch-chemische Untersuchungen; von *F. Regnault.*

Hr. Felix Darcet theilte kürzlich seine Analysen der Brom- und Iodkohlenwasserstoffe mit. Seit langer Zeit beschäftige ich mich mit der Untersuchung der Reactionen des Doppelt-Kohlenwasserstoffs auf die Gasolite, und hatte meine Analysen des Brom- und Iodkohlenwasserstoffs beendigt, als die Arbeit des Hrn. Darcet erschien. Meine Analysen bestätigen die von diesem Chemiker erhaltenen Resultate, und ich theile sie hier nebst mehreren bis dahin noch nicht beobachteten merkwürdigen Reactionen mit.

Bromkohlenwasserstoff.

Ich stellte diesen Körper dar, indem ich Brom tropfenweise in einen Strom von Doppelt Kohlenwasserstoffgas fallen ließ. Das Brom entfärbt sich fast augenblicklich und verwandelt sich in eine ätherartige Flüssigkeit, welche der Bromkohlenwasserstoff ist. Der Doppelt-Kohlenwasserstoff wurde aus einem Gemisch von 1 Th. Alkohol und 6 Th. concentrirter Schwefelsäure dargestellt und zuerst durch concentrirte Schwefelsäure, alsdann durch eine concentrirte Kalilösung geleitet. Stets beobachtete ich die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, allein besonders stark fand sie gegen das