IV. *Ueber die Aetherbildung;*
von E. Mitscherlich¹⁾.

Der Aether wird durch die Zersetzung des Alkohols vermittelst verschiedener Säuren gebildet. Vergleicht man die Zusammensetzung des Aethers mit der des Alkohols, so erhält man ein Maafs Aethergas, wenn man von 2 Maafs Alkohol 1 Maafs Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoff, also 1 Maafs Wassergas, fortnimmt. Es geben also 100 Alkohol dem Gewichte nach 80,64 Aether und 19,36 Wasser.

Die Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser ist nicht allein wichtig, weil dadurch der Aether gebildet wird, sondern hauptsächlich, weil sie ein Beispiel von einer eigenthümlichen chemischen Zersetzung darbietet, welche man bei keiner andern Substanz so gut verfolgen kann, und welche bei der Bildung einiger sehr wichtigen Substanzen, z. B. des Alkohols selbst, stattfindet.

Man wendet, um die Bildung des Aethers zu untersuchen, am bequemsten einen Kolben *a* an, welchen man durch eine Lampe erhitzen und mit einem Kork, in den man drei Löcher gebohrt hat, verschliessen kann: durch das eine Loch geht ein Thermometer *b*, um die Temperatur der Flüssigkeit zu beobachten; durch das andere ein Rohr mit dem Trichter *c*, um aus dem Gefässe *d* fortdauernd Alkohol in den Kolben hineinröpfeln zu lassen; durch das dritte ein Rohr, woraus die Substanzen, welche sich verflüchtigen, entweichen. Das eine

1) Entnommen aus der im Anfang November vorigen Jahres ausgegebenen zweiten Auflage vom Lehrbuche des Hrn. Verfassers. *P. Poggendorff's Annal. Bd. XXXI.*

Ende dieses Rohres, welches in den Kolben geht, muß schief abgeschliffen seyn, damit das, was sich in dem perpendicularären Theil bis zum Knie verdichtet, wieder in den Kolben heruntertröpfelt, wie diese Figur es zeigt, und nichts mechanisch mit den Dämpfen übergerissen wird. Das andere Ende dieses Rohres, welches sehr dünn und lang seyn muß, steckt man mittelst eines Korkes in ein weiteres Glasrohr *i*, welches zum Erkalten der verflüchtigten Verbindungen dient. Das Rohr *i* nämlich geht durch einen, mit Wasser gefüllten, Cylinder *g*, dessen Boden durchbohrt ist, und worin es mittelst eines Korkes wasserdicht eingepaßt wird; das obere Ende des Rohres ragt ein Wenig aus dem Wasser heraus, und das untere steht so weit unten aus dem Cylinder heraus, daß es bis auf den Boden der größten Flasche *r* geht, in welcher man das Uebergegangene auffangen will. Das Gestell, worauf der Cylinder steht, muß doppelt so hoch seyn, als die Höhe dieser Flasche beträgt, damit man die Flasche *r*, wenn sie

sich gefüllt hat, bequem fortnehmen kann. Man stellt sie auf kleine Brettchen, und zwar zuerst so hoch, daß das Rohr bis nahe auf ihren Boden geht, und nimmt von Zeit zu Zeit, so wie die untergegangene Flüssigkeit zunimmt, ein Brettchen weg. In den Cylinder *g* stellt man ein Rohr *o*, welches oben mit einem Trichter versehen ist, hinein, in welchen man aus dem mit kaltem Wasser gefüllten Gefäß *m* Wasser hineinfließen läßt; dieses Wasser fließt unten auf den Boden, und drängt das oben im Cylinder befindliche Wasser in die Höhe, welches durch ein Rohr in das Gefäß *o* abfließt. Es fließt also das kalte Wasser den von oben in das Rohr einströmenden flüchtigen Substanzen entgegen, und erkaltet sie so vollständig, daß bei der Destillation von sehr flüchtigen Substanzen, z. B. Aether oder Schwefelkohlenstoff, fast gar kein Verlust stattfindet. Je nachdem das Zuströmen des kalten Wassers langsamer oder geschwinder stattfinden soll, öffnet man den Hahn des Gefäßes *m* mehr oder weniger. Will man flüchtige

Substanzen aus einem Gefäß in ein anderes gießen, so verschließt man es durch einen Kork mit einem weiten, langen Rohre, welches nur ein wenig in den Kork hineingeht. Dieses Rohr steckt man in das andere Gefäß hinein, drückt den Hals desselben auf den Kork, und kehrt sie alsdann

beide rasch um.

Will man flüchtige Substanzen durch eine Destillation reinigen, z. B. den rohen Aether, so schüttet man ihn auf die angeführte Weise in einen Kolben *a*, welchen man in eine Schale mit Wasser stellt, auf deren Boden man einen Triangel von Eisen legt, damit der Kolben den Boden der Schale nicht berührt, weil dadurch ein Stossen entsteht. Den Kolben verschließt man sogleich mit dem Rohre, welches mit dem Abkühlungsapparat in Verbindung steht. Will man die Temperatur bei die-

ser Destillation beobachten, so kann man in den Kork noch ein Loch einbohren und ein Thermometer einstekken. Die Schale erwärmt man mit einer Spirituslampe.

In den Kolben *a* (Seite 274) gießt man zuerst wasserfreien Alkohol und nachher die verdünnte Schwefelsäure, indem man den Alkohol in eine wirbelnde Bewegung bringt, um das zu starke Erhitzen der Flüssigkeit an einzelnen Punkten zu verhüten, in einem dünnen Strahl hinein; die Temperatur der Flüssigkeit steigt bis 120° . Zu 100 Theilen Schwefelsäure, welche schon 18,5 Theile Wasser enthalten, setzt man 20 Theile Wasser, also etwas mehr, als schon darin enthalten ist, und auf 100 Th. concentrirter Schwefelsäure nimmt man 50 Th. wasserfreien Alkohol. Die Flüssigkeit erwärmt man so lange, bis ihr Kochpunkt 140° beträgt, und bemerkt dann, indem man einen Streifen an zwei entgegengesetzte Seiten des Kolbens anklebt, den Stand der Flüssigkeit. Man läßt dann den Alkohol aus dem Gefäße *d*

zufließen, und regulirt das Zuströmen so, daß der Kochpunkt der Flüssigkeit sich nicht verändert, indem man, wenn die Temperatur unter 140° sinkt, weniger, wenn die Temperatur steigt, mehr Alkohol zufließen läßt. Bestimmt man, wenn man 6 Unzen Schwefelsäure, $1\frac{1}{2}$ Unzen Wasser und 3 Unzen Alkohol genommen hat, jedes Mal, sobald 2 Unzen übergegangen sind, das spec. Gewicht des Uebergegangenen, so ist das der ersten beiden Unzen 0,780, das der beiden folgenden 0,788, und so nimmt es allmählig zu bis 0,798, welches gewöhnlich schon bei der neunten oder zehnten Unze eintritt, und nachher bleibt es constant. Das geringere specifische Gewicht der ersteren Unzen rührt davon her, daß die Schwefelsäure noch etwas mehr Wasser aufnimmt. Dieses constante specifische Gewicht ist fast genau das des angewandten Alkohols. Leitet man die Operation auf die angeführte Weise, so kann man so viel Alkohol in Aether umändern, als man will, indem die Schwefelsäure sich nicht verändert, und nur so viel von derselben fortgeht, als mit den Aetherdämpfen sich verflüchtigt, oder durch die dem Alkohol beigemengten fremden Bestandtheile zer setzt wird.

Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Aether ist, welcher etwas Alkohol und Wasser, und die untere Wasser ist, welches Alkohol und etwas Aether aufgelöst enthält; sie beträgt dem Gewichte nach gerade so viel, wie der angewandte Alkohol, wenn man sorgfältig verhütet, daß sich nichts in der Luft verflüchtigt. Wenn man das Uebergegangene in einen Kolben gießt und in einem Wasserbade der Destillation, wie ich vorher angeführt habe, unterwirft, so kann die Temperatur bis 80° steigen, und man behält wasserhaltigen Alkohol zurück, dessen Gehalt an Alkohol man aus dem specifischen Gewichte bestimmt; zu dem übergegangenen Aether, dessen Gewicht man bestimmt, setzt man eine geringe Quantität Wasser, wel-

ches der Aether dem Alkohol entzieht, destillirt noch einmal, und bestimmt gleichfalls den Alkoholgehalt der zurückgebliebenen Flüssigkeit. Nach einer Untersuchung bestand die übergegangene Flüssigkeit, welche in ziemlich großer Menge angewandt worden, aus:

65 Aether,
18 Alkohol,
17 Wasser.

Man ersieht leicht aus der Zusammenstellung des Apparates, daß, wenn man auf einmal rasch Alkohol zuströmen läßt, Alkoholdämpfe übergehen, ohne mit der Schwefelsäure in Berührung zu kommen, und umgekehrt, daß, wenn man weniger zutröpfeln läßt, als übergeht, von dem in der Flüssigkeit enthaltenen Alkohol zersetzt wird, so daß also im ersteren Falle das Uebergegangene mehr Alkohol, im letzteren mehr Aether enthält. Vergleicht man die aus der Untersuchung erhaltenen Resultate mit der früher angeführten, berechneten Zerlegung des Alkohols, so mußte auf 65 Aether 15,4 Wasser kommen; eine genauere Uebereinstimmung kann man nicht erwarten, da der Verlust von etwas Aether nie zu vermeiden ist, und die Untersuchung selbst nur ein annäherndes Resultat geben kann. Gute Fabrikanten erhalten von 100 Theilen Alkohol, welcher 76 Proc. Alkohol dem Gewichte nach enthält, 60 Theile Aether von 0,727 ¹⁾; der Berechnung nach sollten sie 58 Theile Aether von 0,724 erhalten. Bei diesem verdünnten Alkohol ist natürlich die Quantität der wässerichten Schicht viel größer.

Nimmt man 6 Unzen concentrirte Schwefelsäure und 6 Unzen wasserfreien Alkohol, und läßt fortdauernd Alkohol zufließen, so haben die ersten 2 Unzen des über-

1) Zufolge einer neueren Benachrichtigung von Hrn. Hofr. Soltmann, aus dessen Laboratorium ich die erste Mittheilung erhielt, ist dieß Verhältniß zu groß; im Großen erhält man von 100 Theilen Alkohol, welcher 82 Proc. wasserfreien Alkohol enthält, 56 Th. Aether im günstigen Falle; wobei der Alkohol, welcher mit dem Aether übergeht, in Rechnung gebracht worden ist.

gegangenen rohen Aethers ein spec. Gewicht von 0,768, und das constante spec. Gewicht wird erst erreicht, wenn die Schwefelsäure die vorher angeführte Menge Wasser aufgenommen hat; nimmt man aber umgekehrt 3 Unzen Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser, und läßt Alkohol zutropfen, so bestehen die ersten überdestillirten 2 Unzen aus wässerichem Weingeist von 0,926, welcher kaum eine Spur von Aether enthält. Die nächstfolgenden haben ein specifisches Gewicht von 0,885. Das specifische Gewicht nimmt ab, bis der Wassergehalt der Schwefelsäure sich zu dem bestimmten Punkte vermindert, und das Uebergegangene das specifische Gewicht des Alkohols hat. Setzt man zu einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol Wasser hinzu, so destillirt so lange Alkohol über, als noch in der Auflösung davon vorhanden ist. Durch einen Ueberschuß von Wasser wird also aller Alkohol von der Schwefelsäure getrennt, und durch Ueberschuß von Alkohol so viel Wasser, bis die Schwefelsäure etwas mehr als doppelt so viel Wasser enthält, als in der concentrirten Schwefelsäure enthalten ist. Setzt man zu concentrirter Schwefelsäure wasserfreien Alkohol in Ueberschuß zu, so destillirt zuerst wasserfreier Alkohol über; erst wenn die Temp. bis 126° steigt, fangen die ersten Spuren von Aether an sich zu zeigen. Die Aetherbildung findet am stärksten zwischen 140° bis 150° statt; bei 160° findet schon eine Zersetzung der Schwefelsäure statt, doch geht noch bis 200° Aether über. Wenn man 6 Unzen Schwefelsäure und Alkohol im Ueberschuß angewandt hat, beträgt die Quantität Aether, welche zwischen 155° und 200° übergeht, kaum $\frac{1}{4}$ Unze.

Man hat die Aetherbildung dadurch zu erklären versucht, daß die Schwefelsäure durch ihre Verwandtschaft zum Wasser die Verbindung des 1 Maafses Wasserstoffgases und $\frac{1}{2}$ Maafses Sauerstoffgases bewirke, indem sie sich mit dem gebildeten Wasser verbinde. Aus dem an-

geführten Versuche folgt jedoch, daß Wasser fortdauernd mit dem Aether übergebe, und es versteht sich alsdann von selbst, daß die Schwefelsäure sich mit diesem Wasser eher verbindet, als daß sie den im Alkohol enthaltenen Wasserstoff und Sauerstoff, welche durch chemische Verwandtschaft zurückgehalten werden, vereinigt, um damit eine Verbindung einzugehen, die fast bei derselben Temperatur wieder aufgehoben wird. Ferner wird der Alkohol durch andere Substanzen, z. B. durch Kali oder Natron, welche viel größere Verwandtschaft zum Wasser haben, als die angewandte diluirte Schwefelsäure, nicht in Aether umgeändert. Man kann die concentrirte Auflösung derselben in Alkohol bis über 140° erhitzen, so daß sie die Temperatur der Aetherbildung erreicht; das Uebergehende enthält keine Spur von Aether.

Eine erhöhte Temperatur ändert den Alkohol gleichfalls nicht in Aether um; ein Versuch, welchen man leicht anstellen kann, wenn man Alkoholdämpfe durch ein Rohr leitet, dessen Temperatur man allein bis zur Rothglühhitze erhöht.

Man hat die Aetherbildung durch die Bildung der Weinschwefelsäure, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol entsteht, zu erklären versucht; man glaubte damals, daß diese Säure aus Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff, in welchem auf 1 Maafs Kohle 2 Maafs Wasserstoff enthalten sind, bestehe. Durch genaue Untersuchungen hat sich aber ergeben, daß sie aus Schwefelsäure und Alkohol besteht ¹⁾, und daß, wenn man sie, ohne daß Schwefelsäure frei wird, destillirt, sich Alkohol bildet; z. B. wenn man schwefelweinsaures Kali mit Kalkerde mengt, so bilden sich bei einer Temperatur, welche zuletzt bis über 200° geht, schwefelsaure Salze und Alkohol, welcher nur etwas Weinöl, worauf ich später zurückkommen werde, enthält.

1) Liebig und Wöhler in diesen Annalen, Bd. XXII S. 486.

- - Magnus, ebendaselbst, Bd. XXVII S. 367.

Aus den angeführten Thatsachen folgt also, daß Alkohol in Berührung mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 140° in Aether und Wasser zerfalle. Zersetzung und Verbindungen, welche auf diese Weise hervorgebracht werden, kommen sehr häufig vor; wir wollen sie Zersetzung und Verbindung durch Contact nennen. Das schönste Beispiel bietet das oxydirte Wasser dar; die geringste Spur von Mangansuperoxyd, von Gold, von Silber und anderen Substanzen bringt ein Zerfallen der Verbindung in Wasser und Sauerstoffgas, welches sich entwickelt, hervor, ohne daß diese Körper die mindeste Veränderung erleiden. Das Zerfallen der Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure, die Oxydation des Alkohols, wenn er in Essigsäure umgeändert wird, das Zerfallen des Harnstoffs und des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak gehören hierher. Für sich erleiden diese Substanzen keine Veränderung, aber durch den Zusatz einer sehr geringen Menge Ferment, welches dabei die Contactsubstanz ist, und bei einer bestimmten Temperatur, findet diese sogleich statt. Die Umänderung der Stärke in Stärkezucker, wenn man Stärke mit Wasser und Schwefelsäure kocht, ist der Aetherbildung ganz ähnlich, nur daß umgekehrt bei dieser Zuckerbildung Wasser zerlegt wird, und die Bestandtheile desselben sich mit denen der Stärke zu einer neuen Verbindung vereinigen. Werden Verbindungen von Aether mit Säuren, z. B. Essigäther mit Kalialösung behandelt, so bildet sich essigsaures Kali und Alkohol; so daß also hier das Entgegengesetzte stattfindet, wie mit der Schwefelsäure.

Setzt man dem Gewichte nach zu 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure 1 Th. wasserfreien Alkohol und erhitzt das Gemenge bis über 200° , so zerfällt ein Theil des Alkohols ($=3$ Maafs Wasserstoffgas, 1 Maafs Koh-

lenstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas) so, daß sich 1 Maafs Wasserstoffgas mit $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas zu Wasser verbindet, und 1 Maafs Kohlenstoffgas mit 2 Maafs Wasserstoffgas zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche man, weil sie sich mit dem Chlor zu einem ölähnlichen Körper vereinigt, ölbildendes Gas genannt hat; ein anderer Theil des Alkohols wird so zersetzt, daß sich der Wasserstoff theils mit dem Sauerstoff desselben verbindet, theils mit einem Antheil Sauerstoff der Schwefelsäure zu Wasser vereinigt, indem sich Kohle ausscheidet und sich schweflige Säure bildet. Die Darstellung des ölbildenden Gases kann man daher gut in einem Kolben studiren, welcher mit einer Vorlage versehen ist, aus der eine Röhre unter einen über Wasser stehenden Cylinder führt. — In der Vorlage verdichtet sich während der Entwicklung des Kohlenwasserstoffs fortdauernd Wasser, worin ein öltartiger Körper, das Weinöl, zu Boden sinkt, welcher aus einer Verbindung von Kohlenwasserstoff, Schwefelsäure und Wasser besteht. In dem Cylinder fängt man das Gas auf; von der schweflichten Säure wird es gewöhnlich schon beim Durchstreichen durch's Wasser, welches davon eine große Menge aufnehmen kann, gereinigt.

Da fortdauernd Kohlenwasserstoff und Wasser sich zugleich entwickeln, ist es hier natürlich eben so wenig wie beim Aether die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, welche diese Zersetzung des Alkohols bewirkt, sondern die Schwefelsäure bewirkt hier nur durch Contact ein Zerfallen des Alkohols in Kohlenwasserstoff und Wasser.