Wirkung des salpetersauren Alkohols auf Jod und Brom, und des salpetersauren Methylenhydrats auf die nämlichen Körper;

von *Aimé*.

Giesst man in eine Flasche gleiche Theile Alkohol und Salpetersäure, so wirken beide Flüssigkeiten sogleich auf einander und die Einwirkung ist um so lebhafter, je concentrirter sie sind.

Wenn man während der Reaction Stücke von Jod in die Flasche wirft, so bemerkt man, dass sie beinahe augenblicklich verschwinden, und wenn die Operation beendigt ist, so bemerkt man am Boden des Gefässes einige Tropfen einer ölartigen Flüssigkeit, die gewöhnlich grün oder roth gefärbt ist, wenn Jod im Ueberschuss vorhanden ist.

Das beste Verfahren, diese Flüssigkeit zu erhalten, besteht in folgendem: Man bringt in eine unvollkommen verschlossene Flasche, so dass ein Theil des im Innern sich bildenden Gases durch die Oeffnung entweichen kann, absoluten Alkohol, der ein viertel seines Gewichts Jod enthält und beinahe eben so viel concentrirter Salpetersäure. Wenn nach Verlauf von 2 Tagen die Reaction angefangen hat, was man leicht an der Entfärbung des Alkohols sieht, so lässt man den Versuch 7 bis 8 Tage fortgehen; tritt im Gegentheil nichts ein, so setzt man eine neue Portion Säure hinzu.

Von Anfang bis zum Ende der Einwirkung entwickeln sich Gasblasen, die zum grossen Theil aus Stickoxydul bestehen, welches von der Zersetzung der Salpetersäure herrührt.

Bei beendigter Operation ist alles Jod verschwunden, und an seiner Stelle findet sich eine ölartige Flüssigkeit, welche leicht mittelst einer Pipette herausgenommen werden kann. Dieses Product ist keine einzelne Verbindung, es enthält im Gegentheil Alkohol, Salpetersäure und Salpeteräther. Um es von diesen fremden Substanzen zu befreien, kann man es über kohlensauen Kalk und Chlorcalcium destilliren.

Das Kochen fängt bei 25° an und steigt bis auf 445°; bei diesem Zeitpunkte tritt eine Zersetzung ein, wie diess die von freiem Jod herrührende rothe Färbung anzeigt. Die zuerst aufgesammelten Portionen enthalten Salpeteräther in ziemlich beträchtlicher Menge; die letzteren enthalten nur noch Spuren davon. Den Salpeteräther, welchen diese Flüssigkeit enthält, kann man zum Theil abscheiden, wenn man sie mit dem 50fachen Volumen Wasser schüttelt, und sie dann einige Tage der Ruhe überlässt.

Kali verwandelt diese Verbindung in Jodoform; Schwefelsäure zersetzt sie unter Abscheidung von Jod; Brom, Jod und Chlor lösen sich leicht darin. Ihr Geruch erinnert an den des Chlorals; Alkohol und Methylealdehyd lösen sie in ziemlich beträchtlicher Menge. In Wasser aufbewahrt, erzeugen sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten kleine, nadelförmige Krystalle. Brom erzeugt, unter denselben Umständen Erscheinungen von derselben Art, nur entwickelt sich während der Reaction Stickoxydgas.¹⁾

¹⁾ Ueber den auf ähnliche Weise von Johnston erhaltenen Jodäther vergleiche man *Annal. d. Pharm.* Bd. IX, S. 206.

**Wirkung des Methylenhydrats und der Salpetersäure
auf Jod und Brom.**

In der Kälte wirkt Salpetersäure nicht auf das Methylenhydrat; selbst in der Wärme nur schwierig. Es kann demnach nicht auffallend erscheinen, dass die den vorhergehenden analogen Erscheinungen nicht mit derselben Leichtigkeit eintreten.

Ueberlässt man Jod lange Zeit in einem Gemische von Salpetersäure und Methylenhydrat, so entstehen gelbe Krystalle. Brom bildet dagegen eine schwere, ölarartige Flüssigkeit. Da ich von diesen Substanzen keine hinreichende Quantität erhalten hatte, so konnte ich keine Analyse davon machen. Ich bin indessen zu dem Schlusse gekommen (?), sie als dem Chloral analog zu betrachten, und da dieser letztere angesehen werden kann, als aus oxydirter Essigsäure und Chlor bestehend, so nehme ich an (?), dass sie aus oxydirter Ameisensäure und Jod oder Brom bestehen, denn der Alkohol geht durch Oxydation in Essigsäure über, während das Methylenhydrat dagegen sich in Ameisensäure verwandelt.

Schwerer Methylen-Aether.

Diese Verbindung stellt man auf eine ganz analoge Weise dar, wie den schweren Salzäther. Wenn man ein Gemengo von Braunstein, Salzsäure und Methylenhydrat destillirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, welche mit Wasser gewaschen farblos wird. Ihr Geruch ist unangenehm, wie Eichenholz; sie brennt nicht; ihr Geschmack ist sauer.

Ich glaubte diesen Körper erwähnen zu müssen, weil ich ihn für eine, mit der angeführten anologe Verbindung halte, und weil ich vermuthe, dass man durch hinreichende Temperaturerniedrigung seine Bestandtheile isoliren und seine Eigenschaften untersuchen kann. Ich habe mir überdiess vorgenommen, auf alles Vorhergehende zurückzukommen, wenn ich dazu in den Stand gesetzt seyn werde.

(*Annales de Chimie et de Physique* T. LXIV. p. 217.)

Ueber die Zusammensetzung der Erdharze; von *Boussingault*.

Die auf der Oberfläche der Erde so häufig verbreiteten Erdharze, deren Anwendungen sich mit jedem Tage vermehren, sind noch wenig untersucht worden. Man ist in der That, wenn man die Resultate der Arbeiten von Saussure über die *Naphtha von Amiano* ausnimmt, noch in einer beinahe vollkommenen Unwissenheit über die eigentliche Natur der bituminösen Substanzen. Man muss der Unzulänglichkeit der durch die Chemie gelieferten Angaben, die Verwirrung zuschreiben, in welche die Mineralogen geriethen, welche die Erdharze zu classificiren suchten. Der *Naphtha*, dem *Idrialin* und *Honigstein* kann man, in Beziehung auf ihre festgestellte Zusammensetzung, in dem Systeme eine Stelle anweisen; allein bei den flebrigen Erdharzen fängt die Verwirrung an; man sieht eine gewöhnlich flüssige Substanz, wie