

ANNALEN DER PHARMACIE.

XXX. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Vermischte Notizen; von *Justus Liebig*.

1) *Theorie der Aetherbildung.*

(Artikel: Aetherschwefelsäure der V. Aufl. v. Geiger's Hdbch. der Pharmacie.)

Die *neutrale* Verbindung des Aethyloxyds mit Schwefelsäure ist unbekannt. Die *saure* Verbindung, bekannt unter dem Namen Wein- oder Aetherschwefelsäure, erhält man direct, wenn man Aetherdampf in Schwefelsäurehydrat leitet, solange derselbe noch aufgenommen wird. Wird diese Mischung nach einigen Stunden mit Wasser vermischt, so scheidet sich der unverbundene Aether ab, ein anderer bleibt in Verbindung mit Schwefelsäure. Das wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloxyd entsteht am leichtesten und in größter Menge beim Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Alkohol.

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

a) Man hat die Erfahrung gemacht, daß Schwefelsäure-
Annal. d. Pharm. XXX, Bds. 2. Hfte.

hydrat, welches mit 55 pCt. Wasser (1 At. wasserfreie Säure auf 4 At. Wasser) verdünnt worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur diese Zersetzung nicht bewirkt, daß sie hingegen erfolgt, wenn diese Mischung zum Sieden erhitzt wird.

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

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

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

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

e) Wenn nämlich das saure schwefelsaure Aethyloxyd seinen Doppelsalzen analog zusammengesetzt ist, so muß neben dem Aethyloxyd noch eine gewisse Menge Wasser die Stelle eines zweiten Atoms Basis vertreten; man hat ferner aus dem Verhalten der Aethermischungen bei der Destillation Grund zu glauben, daß das saure schwefelsaure Aethyloxyd zum Wasser eine eben so große Verwandtschaft besitzt,

als die Schwefelsäure selbst, die einen seiner Bestandtheile ausmacht. In diesem Falle müßte aber die Mischung eine wasserhaltige Schwefelsäure mit weniger als $\frac{1}{2}$ At. Wasser enthalten und eine solche kann neben freiem Alkohol nicht bestehen ohne ihn zu zerlegen, d. h. saures schwefelsaures Aethyloxyd zu bilden (siehe a.).

f) Eine Mischung von 100 Th. Schwefelsäurehydrat, 48 Th. Alkohol und 18¹ Th. Wasser (2 At. Schwefelsäure, 1 At. Aether und 6 At. Wasser) siedet z. B. bei 140°. Wäre darin nur die Hälfte der Schwefelsäure als wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloxyd vorhanden, so müßte ein Hydrat der Schwefelsäure mit 6 At. Wasser neben freiem Alkohol sich vorfinden; eine bis zu diesem Punkt verdünnte Säure kocht aber schon bei 106°.

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

h) Ueber die Temperatur von 140° erwärmt zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxyd in dieser Mischung in Aether und Wasser, welche überdestilliren, es entsteht ein dem Sieden ähnliches Anfallen, indem der Aether Gaszustand annimmt. Wird derselben Schwefelsäurehydrat zugesetzt, so muß die Temperatur auf 150—160° gesteigert wer-

den, ehe diese Zersetzung erfolgt. Bei einem großen Uebermaafs von Schwefelsäure schwärzt sich die Mischung, es destilliren nur Spuren von Aether, der größte Theil davon wird in neue Producte zerlegt.

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

k) Leitet man durch die auf 140° erwärmte Aethermischung einen Strom trockner Luft, so sinkt der Siedpunkt bis auf 134° , bei der Abkühlung derselben verdichtet sich kein Aether, sondern Alkohol.

Dieses Verhalten findet in dem Folgenden seine Erklärung:

e) Ueber die Temperatur von 140° hinaus erhitzt verlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxyd in Aether, der sich im Gaszustande abscheidet, und in Schwefelsäure, die sich mit dem unzerlegten Theile mischt.

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

n) In dem Augenblicke also, wo Aether frei wird, hindert ihn die gleichfalls freie Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden und damit Alkohol zu bilden. Wenn aber der Aetherdampf durch das unzerlegte wasserhaltige saure schwe-

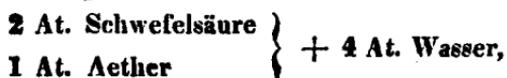
felsaure Aethyloxyd streicht, so muß in dem Aethergase eine gewisse Quantität seines Wassers zum Verdampfen gebracht werden; beide vereinigen sich in diesem Falle nicht mit einander.

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

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

Mit dem Wassergehalte des sauren schwefelsauren Aethyloxyd muß die Tension, d. h. die Menge des bei einer bestimmten Temperatur durch Verdunstung gebildeten Wasserdampfes zunehmen. Ein saures schwefelsaures Aethyloxyd, was 4 Atome Wasser enthält, muß bei 140° weniger Wasser abgeben, als ein anderes, was 5 oder 6 Atome enthält. Hieraus erklären sich folgende Erscheinungen:

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



destillirt bei 140° Aether, Wasser und Alkohol über, und

zwar enthalten die ersten Portionen auf 100 Aether 19 Wasser. Das spec. Gew. des Destillats ist 0,758. Es destillirt also weniger Wasser über, als dem Verhältniß entspricht, in welchem sich beide zu Alkohol vereinigen (100 Aether auf 22,36 Wasser).

Destillirt man eine Mischung von

2 At. Schwefelsäure	}	100 Th. Schwefelsäurehydrat
1 At. Aether		= 48 Th. Alkohol
5 At. Wasser		18½ Th. Wasser,

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

Wird eine Mischung

2 At. Schwefelsäure	}	100 Th. Schwefelsäurehydrat
1 At. Aether		= 48 Th. Alkohol
6 At. Wasser		27 Wasser

der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat Aether und Wasser im Verhältniß wie 100 auf 22, das spec. Gew. desselben beträgt 0,796—0,798. Dies ist aber so nahe, wie möglich das spec. Gew., welches der Alkohol besitzt. Wenn also in dieser Mischung sich 3 At. Wasser auf 1 At. Schwefelsäure befinden, so verdunstet in dem freiwerdenden Aetherdampf ein, seinem Volumen gleiches, Volumen Wasserdampf.

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

1 At. Schwefelsäure	}	verbunden zu saurem schwefelsau-
½ At. Aether		
1 At. freie Schwefelsäure		
5½ At. Wasser.		

Wenn wir nun derselben ½ At. Alkohol wieder zufließen lassen, so wird die freie Schwefelsäure diesen Alkohol zerlegen, wir werden die ursprüngliche Mischung wieder haben, nämlich:

2 At. Schwefelsäure,

1 At. Aether,

6 At. Wasser.

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

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

Ein Schwefelsäurehydrat, welches auf 1 At. Schwefelsäure $4\frac{1}{2}$ At. Wasser enthält, siedet für sich bei 124 — 126°, nämlich bei dem Anfangspunkt der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethyloxyds. Es ist also klar, daß wenn diese wasserhaltige Säure, mit Aether verbunden, zum Sieden erhitzt wird, daß *gleichzeitig* an allen Punkten, wo durch Zerlegung Aether frei wird, auch Wasserdampf gebildet wird. Wenn aber Wasser- und Aetherdampf im Entstehungsmoment zusammentreffen, so vereinigen sich beide zu Alkohol. Ein

Wassergehalt, welcher auf 2 At. Schwefelsäure 9 At. Wasser beträgt, ist mithin die Grenze der Verdünnung des sauren schwefelsauren Aethyloxyds, über welche hinaus beim Sieden kein Aether mehr erhalten wird. Bei der Aetherdarstellung mit wasserhaltigem Alkohol wird man also so lange Aether erhalten, bis durch den Wassergehalt des nachfließenden Alkohols eine Mischung entstanden ist, in welcher auf 1 At. Schwefelsäure $4\frac{1}{2}$ At. Wasser enthalten sind.

Die Erfahrung lehrt nun, dafs bei Anwendung von einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure auf 5 Th. Weingeist von 90 pCt. die Aetherbildung aufhört, sobald 31 Th. dieses Weingeistes nachgeflossen sind; man bekommt, wenn man mehr nachfließen läfst, Weingeist, begleitet von höchst geringen Mengen Aether.

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

Durch Zusatz von einem Uebermafs von Schwefelsäurehydrat zu der Aethermischung, wird die Zersetzung des sauren, schwefelsauren Aethyloxyds bis zu der Temperatur auf-

gehalten und verbindet, wo die Elemente des Aethyloxyds und der Schwefelsäure auf einander wirken. Diese geschieht über der Temperatur von 160°. Die Hauptproducte, die hierbei auftreten, sind schweflige Säure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle; in gewissen Verhältnissen bildet sich ebenfalls Essigsäure, bei einem grossen Uebermafs von Schwefelsäure erhält man Spuren von Ameisensäure und Kohlenoxydgas; so lange sich ölbildendes Gas entwickelt ist keine Spur von Kohlensäuregas nachweisbar. Während dieser Zersetzung entwickelt sich ölbildendes Gas und schweflige Säure zu gleichen Raumtheilen, was den Vorgang hinreichend aufklärt.

Die Elemente von 1 At. saurem schwefelsaurem Aethyloxyd vertheilen sich in folgender Weise: es entstehen

2 At. schweflige Säure	S_2	O_4
2 — ölbildendes Gas	C_2	H_4
3 — Wasser	H_6	O_3
2 — Kohle im Rückstand	C_2	
$S_2 C_4 H_{10} O_7$.		

Kohlenstoff und Wasser sind ferner die Elemente der Essigsäure, deren Bildung eine Verminderung der rückbleibenden Kohlenmenge veranlassen muß. Durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure im Ueberschufs auf Essigsäure entsteht Ameisensäure und schweflige Säure und durch die Zersetzung der Ameisensäure durch überschüssige Schwefelsäure Kohlenoxydgas.

Es ist wahrscheinlich, dafs sich bei dieser Zersetzung die Elemente der Schwefelsäure und des Aethers zu Aethion- und Isäthionsäure ordnen, und dafs aus der weiteren Zerlegung derselben die genannten Producte hervorgehen. Ettling hat wenigstens in dem Rückstande eine Säure gefunden, welche in vielen ihrer Eigenschaften mit der Isäthionsäure übereinstimmt, allein diese Bildung würde die Mengenver-

hältnisse der Producte nicht ändern. In geringer Menge erhält man hierbei schwefelsaures Aethyloxyd - Aetherol, dessen Bildung sich leicht erklärt, da es die Elemente von neutralem schwefelsaurem Aethyloxyd minus 1 At. Wasser enthält. Die im Rückstande bleibende Kohle bildet, ausgewaschen, ein stark abfärbendes Pulver, welches trocken erhitzt Wasser, später Schwefel liefert. Der Schwefelgehalt kann demselben durch Alkalien und Schwefelkohlenstoff nicht entzogen werden *).

2) *Constitution des Aethers und seiner Verbindungen.*

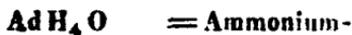
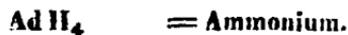
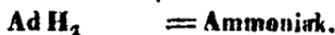
Der Aether und das Ammoniak haben in ihren Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit, welche von Dumas und Boullay zuerst hervorgehoben wurde und die Ansicht über die Constitution der Ammoniaksalze, welche in Frankreich allgemein ist, wonach nämlich diese Verbindungen Wasser und Ammoniak als solche enthalten, war die Ursache, daß man den Aether als das erste Hydrat des ölbildenden Gases (Hydracetylgas), den Alkohol als das zweite Hydrat etc. ansah; in Deutschland und andern Ländern betrachtete man im Gegentheil das zur Constitution gehörende Wasser in den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen als einen integrirenden Bestandtheil der Basis; man nahm an, daß dieses Wasser mit dem Ammoniak Ammoniumoxyd, $N_2 H_8 O$, bilde und diese Ansicht ebnete gewissermaßen einer andern den Weg, wonach die Existenz organischer Oxyde, welche die Fähigkeit besitzen, Säuren zu neutralisiren, als ein nothwendiger Gegensatz zu den organischen Säuren, höchst wahrscheinlich erschien, die man längst schon als Sauerstoffverbindungen organischer Radicale zu betrachten geneigt war. Der Aether wurde in diesen Ländern als ein organisches Oxyd angesehen,

*) Da der Alkohol mit Chlorometallen ähnliche Verbindungen bildet, wie mit Schwefelsäure, Verbindungen, die zum Theil krystallisirbar sind, so erklärt sich die Aetherbildung mit Hilfe derselben durchaus auf die nämliche Weise.

und diese Verschiedenheit der Ansichten erregte einen zehnjährigen Streit, als dessen unmittelbare Folge man die Entdeckung einer grossen Anzahl von Verbindungen betrachten kann, welche die Wissenschaft mit zahllosen wichtigen Beobachtungen bereicherten. Kein Gebiet der organischen Chemie ist so gründlich und umfassend studirt worden, wie das der Aetherverbindungen und jetzt, wo die Existenz organischer Oxyde nicht mehr geläugnet wird, hörte damit die Aufrechthaltung der entgegengesetzten Meinung auf, ohne dass man die Frage selbst als durch das Experiment entschieden betrachten kann.

Vergleicht man nach dem gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft die Ammoniakverbindungen mit den Aetherverbindungen, so bemerkt man leicht, dass die sich entgegengesetzten Ansichten im Grunde die nämlichen waren; man bekämpfte sich gegenseitig, weil man über die Interpretation der Erscheinungen nicht einig war. Die Aether- und Ammoniakverbindungen nehmen nämlich einerlei Form an, wenn das *Amid* als das unveränderliche Radical der Ammoniakverbindungen und das *Acetyl* als der Ausgangspunkt der Aetherverbindungen angesehen wird.

Die Verbindungen beider trennen sich nur in sofern von einander, als man dem Acetyl die Fähigkeit zuschreiben muss, Säuren zu bilden, eine Fähigkeit, welche das Amid nicht besitzt. Bezeichnet man mit Ad die Verbindung $N_2 H_4 = \text{Amid}$ und mit Ac die Verbindung $C_4 H_6 = \text{Acetyl}$, so haben wir:

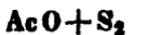
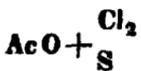
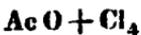
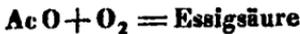
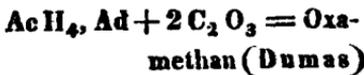
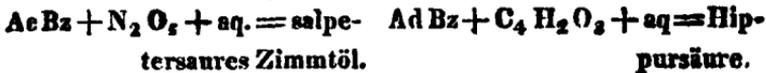
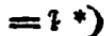
Acetylverbindungen.*Amidverbindungen.*

oxyd.

AcH_4Cl_2	= Aethylchlorür	AdH_4Cl_2	= Salmiak.
AcH_4Br_2	= Aethylbromür	AdH_4Br_2	= Ammoniumbromür.
AcH_4I_2	= Aethyljodür	AdH_4I_2	= Ammoniumjodür.
$\text{AcH}_4\text{O} + 1 \text{ At. Säure}$	= Aethyloxydsalze	$\text{AdH}_4\text{O} + 1 \text{ At Säure}$	= Ammoniumoxydsalze.
$\text{AcH}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	= Alkohol	$\text{AdH}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Verbindg. in dem schwefels. Ammoniak.
$\text{AcH}_4\text{S} + \text{H}_2\text{S}$	= Mercaptan	$\text{AdH}_4\text{S} + \text{H}_2\text{S}$	= Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium.
$\text{AcH}_4\text{O} + \text{CS}_2$	= Xanthogensäure	$\text{AdH}_4\text{S} + \text{CS}_2$	= Kohlen-schwefelwasserstoffs. Ammoniak.
$\text{AcP} + \text{PtCl}_4$	= Zeise's Platinverbindung (Säure)	AdHg, HgCl_2	= weißer Präcipitat.
$\text{Ac, 2PtCl}_2 + \text{Cl}_2\text{K}$	= — — mit Chlorkalium	$\text{AdPtCl}_2 + \text{AdH}_4\text{O}$	= Gros's Platinbase.
$\text{Ac, 2PtCl}_2 + \text{AdH}_4\text{Cl}_2$	= — — mit Salmiak	$\text{AdPtCl}_2 + \text{AdH}_4\text{Cl}_2$	= Salzsäure Verbindung.
AcH_2	= ölbildendes Gas		
$\text{AcH}_2 + 2\text{SO}_3$	= Isäthionsäure	$\text{AdH}_2 + \text{SO}_3$	= Rose's wasserfreies schwefelsaur. Ammoniak.
AcO	= Acetyloxyd		
AcCl_2	= Acetylchlorid.		
AcBr_2	= Acetylbromid		
$\text{AcO} + \text{H}_2\text{O}$	= Aldehyd		
$\text{AcCl}_2 + \text{H}_2\text{Cl}_2$	= Oel des ölbildenden Gases		
$\text{AcBr}_2 + \text{H}_2\text{Br}_2$	= Bromverbindung		

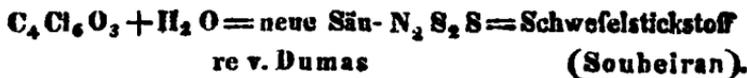


Platinverbindung



} Von Maligni, durch Behandlung des Aethers mit Chlor und des neuen Products mit Schwefelwasserstoff, entdeckte Verbindungen.

Products der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor. — Substitution des Wasserstoffs in den Amidverbindungen.



u. s. w.

*) $\text{Ac, CO} = \text{Gewürznelkenkampher (Dumas)?, Sautouin? (C}_4 \text{ H}_8 \text{ O)}$
Ettling; $\text{Ac, 2 CO} = \text{Mannit} = \text{C}_4 \text{ H}_8 \text{ O}_3 + 4 \text{ aq.}$ — Caffein, Asparagin und viele andere Materien lassen sich ebenfalls in die Acetylreihe bringen, obwohl mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit.

$C_4 Cl_6, Cl_2$	= Kohlenstoffchlorid
$C_4 Cl_6, Cl_6$	= Kohlenstoffchlorid (entsprechend der wasserfreien Essigsäure)
$C_4 Cl_6 + Bz Cl_2$	= Chloroäcinnöse (Dumas).

Die obigen Formeln bedürfen keiner Erläuterung; sie sind entwickelt worden, um die außerordentliche Aehnlichkeit der Ammoniak- und Aetherverbindungen zu zeigen und die Ursache anzudeuten, warum das ölbildende Gas als das erste Glied der Aetherverbindungen von vielen Chemikern betrachtet wurde. Beide, früher entgegenstehende Theorien haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkte einerlei Grundlage und jede weitere Frage über die Wahrheit der einen oder andern Ansicht ist damit von selbst erledigt. Die Aufsuchung des Acetyls in bekannten Verbindungen möchte die Reihe derselben um viele vermehren.

Kane und Malaguti, von der Ansicht ausgehend, daß der Aether eine Verbindung sey von 4 Atomen Wasserstoff mit 1 Atom Acetyloxyd, gelangen zu ähnlichen Verbindungsreihen. Es ist ersichtlich, daß diese Theorie auf einen und denselben Ursprung zurückgeführt werden kann.

3) *Leichte Darstellung des reinen Salpeteräthers.*

Nach den bekannten Methoden zur Gewinnung dieses Aethers erhält man stets ein Gemenge von salpetrigsaurem Aethyloxyd mit Aldehyd in wechselnden Verhältnissen. Das nachstehend beschriebene Verfahren liefert ihn aber vollkommen rein, ohne Beimischung von fremden, nicht leicht abscheidbaren Materien.

Man leitet salpetrige Säure durch verdünnten Weingeist und verdichtet das sich abscheidende salpetrigsaure Aethyloxyd durch einen guten Kühlapparat. Zu diesem Zweck bringt man in eine geräumige Retorte 1 Th. Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht; den Retortenhals verbindet man mittelst einer weiten, rechtwinkelig gebogenen, Glasröhre mit einer zweihalsigen Flasche in der Art, daß das eine Ende der Röhre bis auf den Boden der Flasche reicht. In diese Flasche gießt man eine Mischung von 2 Theilen Weingeist von 85 pCt. und 1 Theil Wasser und umgiebt sie mit kaltem Wasser. Die zweite Oeffnung der Flasche steht vermittelst einer laugen, weiten Glasröhre mit einem guten Kühlapparate in Verbindung. Das Erhitzen der Stärke mit Salpetersäure geschieht im Wasserbade, es entwickelt sich reine salpetrige Säure, welche durch den Weingeist geleitet, sich augenblicklich mit dem Aether desselben verbindet und salpetrigsaures Aethyloxyd bildet, was in einem continuirlichen Strahle überdestillirt.

Man erhält eine beträchtliche Ausbente.

Durch Zusatz von Wasser wird der Aether vom beigemischten Alkohol und durch Stehenlassen über Chlorcalcium vom Wasser befreit. Es ist nöthig, der Verbindungsröhre der Retorte mit der zweihalsigen Flasche eine Länge von zwei bis drei Fufs zu geben und sie während der Entwicklung der salpetrigen Säure mit nassem Papier zu umgeben. Wenn die Erhitzung des Weingeistes nicht sorgfältig vermieden wird, so kommt derselbe, bei einem gewissen Grade der Sättigung mit salpetriger Säure, von selbst in das heftigste Sieden; von diesem Moment an erhält man keinen reinen Salpeteräther mehr.

Der so bereitete reine Aether ist blaßgelb, von höchst angenehmem Geruch nach Aepfeln und Ungarweinen; er siedet bei 16,4° C., sein spec. Gew. ist 0,947 bei 15° C.; mischt

sich mit einer weingeistigen Lösung von Kali ohne Bräunung, unter Bildung von salpetrigsaurem Kali und Alkohol. Der gewöhnliche Salpeteräther ist ein Gemenge von Aldehyd mit salpetrigsaurem Aethyloxyd; er siedet bei 21 bis 22° und fñhrt sich mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat tief dunkelbraun. — Das reine salpetrigsaure Aethyloxyd bringt auf Wasser gegossen, bei schwachem Blasen mit dem Munde, in einigen Sekunden ein gleiches Volumen Wasser zum Gefrieren.

4) *Vortheilhafte Darstellung des Essigäthers.*

Man unterwirft 10 Th. krystallisirtes essigsames Natron, 15 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. Weingeist von 80—85 pCt. der Destillation.

Das Destillat wird in einer tubulirten Retorte so lange mit Kalkhydrat versetzt, als noch saure Reaction bemerkbar ist, sodann ein gleiches Volumen Chlorcalcium hinzugefügt und nach einigen Stunden im Wasserbade rectificirt. Man erhält ein dem Weingeist gleiches Gewicht reinen Essigäther. Die letzten Spuren eines etwaigen Alkoholgehaltes entfernt man durch eine neue Digestion mit Chlorcalcium; nachdem man ihn davon abgegossen hat, rectificirt man ihn zum zweitenmale.

Die Schwefelsäure wird mit dem Alkohol gemischt und nach dem Erkalten auf das fein gepulverte Salz in der Retorte gegossen; man giebt im Anfang wenig, zuletzt ziemlich starkes Feuer, wobei man für eine möglichst gute Abkñhlung Sorge trägt. Beigemischter Aether geht im Anfang der Rectification über.

5) *Zur Theorie der Essigbildung.*

Aus Wein, Bier und allen der geistigen Gñhrung fähigen Flüssigkeiten wurde schon in den frühesten Zeiten Essig bereitet; ein Auszug von gemalztem Getreide, so wie zuk-

krige Flüssigkeiten liefern ebenfalls Essig. In diesen letzteren Fällen geht die Bildung des Weingeistes, d. h. die geistige Gährung, der weiteren Verwandlung in Essig voraus. Man beobachtete sehr frühzeitig, daß hierbei die Temperatur der in Essig übergehenden geistigen Flüssigkeit und mit dem Weingeistgehalt derselben der Säuregehalt des Essigs zunahm und daß keine Essigbildung statt fand, wenn alle Luft abgeschlossen wurde.

Da aber in den gegohrenen Flüssigkeiten, welche den gewöhnlichen Essig liefern, noch andere Materien enthalten sind, die sich bei Gegenwart von Luft ebenfalls verändern, und die Producte dieser secundären Veränderung gleichzeitig mit denen, welche der Weingeist liefert, auftreten, so machte dies eine wissenschaftliche Erklärung des wahren Vorgangs unmöglich. Man verglich den Essigbildungsproceß mit der Gährung des Traubensaftes, mit welchem aber die Umänderung des Weins in Essig nichts gemein hat, als daß sie bei Luftzutritt vorsich geht, ohne daß man sonst etwas hinzubringt. Daher die Bezeichnung *Essiggährung* von dieser Zeit her.

Diese Ansichten erhielten eine bestimmtere Richtung durch die merkwürdige Entdeckung von J. Davy, welcher gefunden hatte, daß Platinschwarz in Berührung mit Alkohol, indem er glühend wurde, zur Bildung von Essigsäure Veranlassung gab, und es wurde diese Beobachtung in der Hand von Döbereiner der Schlüssel zur theoretischen Entwicklung der Verwandlung von Alkohol in Essigsäure. Er zeigte, daß der Alkohol hierbei Sauerstoff aufnimmt, daß sich neben Wasser und Essigsäure keine Kohlensäure bildet; aus dem Volumen des von einer gewogenen Quantität Alkohols aufgenommenen Sauerstoffgases bewies er, daß zu 1 At. Alkohol 4 At. Sauerstoff treten, woraus sich nach der bekannten Zusammensetzung der Essigsäure der Schluß ergab, daß sich

hierbei 1 At. Essigsäure und 3 At. Wasser bilden müssen, nämlich $C_4 H_4 O_2 + 4 O = C_4 H_6 O_3 + 3 H_2 O$.

Die Essigbildung auf gewöhnlichem Wege bedarf in Beziehung auf die dabei nothwendige Mitwirkung fremder organischer Materien noch einige Aufklärung, die sich, wie ausdrücklich hervorgehoben werden muß, lediglich auf die räthselhafte Weise erstreckt, wie sie dazu beitragen, um die Absorption des Sauerstoffs durch den Alkohol einzuleiten und zu begünstigen. Der chemische Proceß selbst ist eine Verbrennung in niedriger Temperatur, die man bekanntlich, in sofern sie organische Materien erfahren, *Verwesung* nennt. Reiner oder mit Wasser verdünnter Alkohol säuert sich nämlich an der Luft nicht. In Wein oder Bier oder gegohrenen Flüssigkeiten, welche neben dem Alkohol noch fremde organische Materien enthalten, verschwindet bei Zutritt der Luft, in einer angemessenen Temperatur, der Alkohol und an seiner Stelle findet sich Essigsäure. Die nämliche Verwandlung erleidet der Alkohol, wenn ihm im verdünnten Zustande gewisse organische Materien, Malzextract, Weintrestern, Hefe, Honig, Wein oder schon fertiger Essig zugesetzt werden. Diese Materien nehmen also in gewissem Sinne Antheil an der Essigbildung insofern sie den Alkohol fähig machen, Sauerstoff aufzunehmen; eine Fähigkeit, die er, wie bemerkt, in reinem Zustande nicht besitzt.

Wenn man das Verhalten dieser Materien und alle Erscheinungen ins Auge faßt, so kann man sich über die Rolle, welche sie spielen, nicht täuschen. Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist absolut derselbe Vorgang, wie der Schwefelsäurebildungsproceß; so wie durch das Stickstoffoxydgas der Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure übertragen wird, auf eine völlig gleiche Weise verhalten sich diese organischen Substanzen gegen den Weingeist; sie absorbiren Sauerstoffgas und versetzen es in einen Zustand,

wo es fähig wird, von dem Alkohol aufgenommen zu werden. Versuche, welche neuerdings von de Saussure *) über das Verhalten gährender Pflanzenstoffe gegen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bekannt gemacht wurden, entfernen jeden Zweifel über diese Wirkungsweise. Feuchte Dammerde, angefeuchtete Pflanzenstoffe und Saamen, bei einer gewissen Temperatur mit diesen Gasen in Berührung, veranlassen eine Verschwindung beider und zwar genau in dem Raumverhältniß, wo sie Wasser bilden. Bei Abschluß des Wasserstoffgases würden lediglich Oxydationsproducte der organischen Materien selbst entstanden seyn. Denkt man sich das Wasserstoffgas durch Weingeistdampf ersetzt, so hat man alle Bedingungen der Essigbildung. Hobespäne oder Sägespäne von Holz absorbiren an der Luft im feuchten Zustande mit außerordentlicher Schnelligkeit Sauerstoffgas; sie verschwinden nach und nach (verwesen) indem sich Kohlensäure und eine im Wasser lösliche Verbindung bildet. Diese Absorptionsfähigkeit bleibt die nämliche, wenn das Holz mit verdünntem Weingeist befeuchtet ist, aber in diesem Fall tritt der Sauerstoff an den Alkohol und es entsteht Essigsäure.

Fein zertheiltes Platin verhält sich gegen Sauerstoffgas durchaus auf dieselbe Weise; in seinen Poren wird eine dem Volumen nach außerordentlich große Menge verdichtet, ohne daß hierbei eine eigentliche, den Oxyden analoge Verbindung entsteht, denn dieser Sauerstoff kann unter der Luftpumpe wieder entfernt werden. In den organischen Materien würde dieser Sauerstoff nach und nach an die Elemente derselben treten, in dem Platin bleibt er in diesem eigenthümlichen Zustand unverändert. Wird nun dieses Platin mit Weingeist befeuchtet, so tritt dieser verdichtete Sauerstoff an den Wasserstoff desselben, es entsteht *Aldehyd*, was bei Ueberschuß

*) *Annal. d. Pharm.* Bd. XXVIII. S. 180.

von Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Das Platin fährt fort Sauerstoff anzuziehen und an den Weingeist abzugeben, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Die organischen Materien nehmen aber in der höheren Temperatur bei dem Essigbildungsproceß und durch den Einfluß des Sauerstoffs neue Formen an, es entstehen in der warmen Flüssigkeit, wie in warmen Mineralquellen, eigenthümliche Vegetationen, ähnlich den sogenannten *Thermalpflanzen*, die sich als sogenannte *Essigmutter* in großer Menge in Gestalt gelatinöser, weißer Massen, in den Gefäßen absetzen.

Wein und Bier werden an der Luft nur dann sauer, wenn sie Materien enthalten, die fähig sind Sauerstoff anzuziehen und zurückzuhalten. Der klarste junge Wein setzt bei der Aufbewahrung an einem kühlen Ort (in Kellern) noch mehrere Jahre lang sogenannte *Unterhefe* ab, sie wird gebildet durch die Oxydation gewisser, stickstoffhaltiger Materien, welche in dem Wein gelöst sind. Dieser Wein wird in höherer Temperatur zu Essig, so lange noch die kleinste Spur dieser Sauerstoff absorbirenden Materien darin enthalten ist; völlig abgelagerter Wein verliert aber diese Fähigkeit in demselben Grade, als die Menge derselben abnimmt. Dasselbe findet statt bei dem Bier, was bei gewöhnlicher Temperatur in Fässern gegohren, was die sogenannte *Obergährung* erlitten hat, indem es noch eine reichliche Menge oxydationsfähiger, stickstoffhaltiger Materie enthält. Läßt man aber das Bier bei einer niederen Temperatur, welche die Essigbildung verhindert, in weiten offenen Gefäßen gähren, eine Gährung, welche 4—6 Wochen dauert, so tritt aller Sauerstoff der Luft an diese stickstoffhaltige Substanz, sie scheidet sich in unauflöslichem Zustande auf dem Boden der Gefäße als sogenannte *Unterhefe* ab, und sobald diese Abscheidung vollständig erfolgt ist, hat dieses Bier seine Fähigkeit verloren, bei gewöhnlicher Temperatur sauer zu werden (*baierisches Bier*).

Alle frischen Pflanzensäfte oder Pflanzentheile, frische fleischige Früchte verhalten sich gegen den Sauerstoff der Luft wie das fein zertheilte Platin; bei Gegenwart von wasserhaltigen Alkohol veranlassen und unterhalten sie die Säuerung d. h. die Oxydation des Weingeistes.

Man hat die Wirkung dieser organischen Materien bei dem Essigbildungsprozesse dem Einflusse einer eigenthümlichen Kraft, welche man *katalytische Kraft* genannt hat, zuschreiben wollen, welche Kraft, durch den bloßen Contact mit gewissen Materien hervorgerufen, chemische Verbindungen und Zersetzungen bedingt, ohne daß diese Materie, wie bei andern chemischen Prozessen, Antheil daran nehmen, allein es kann keine Frage seyn, daß man die Schwefelsäurebildung ebenfalls zu den sogenannten katalytischen Prozessen gerechnet haben würde, wenn nicht zufällig die Färbung des Stickstoffoxydgases bei Gegenwart von Sauerstoff und die Entfärbung der entstandenen salpetrigen Säure durch schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser, die wahre Rolle, die dieses Gas in der That übernimmt, entschleierte hätte.

6) *Ueber Darstellung und Bildung des Mellonkaliums.*

(Art. Mellonkalium in der V. Aufl. von Geiger's Pharmacie.)

Zur Darstellung des Mellonkaliums wird Schwefelcyankalium in einer Porzellanschale in glühenden Fluß gebracht, und so lange Mellon eingetragen, als man noch eine Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel bemerkt. Man erhält eine braune, undurchsichtige, glasartige Masse, welche, in heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten wasserhaltige Krystalle von Mellonkalium liefert. Es kann ferner durch Zusammenschmelzen von 5 Th. Antimonchlorür und 8 Th. Schwefelcyankalium dargestellt werden, wenn die nach der

Entwicklung des Schwefelkohlenstoffs und Schwefels zurückbleibende, geschmolzene Masse mit kochendem Wasser ausgezogen wird.

Das Mellonkalium bildet sich ferner als Nebenproduct bei der Darstellung des Schwefelcyankaliums; es ist in der Auflösung in geringer, in dem Rückstande in großer Menge enthalten und kann durch kochendes Wasser aus letzterem ausgezogen werden.

Das Mellonkalium krystallisirt aus Wasser in farblosen, feinen, zu dicken Flocken vereinigten Nadeln; eine concentrirte Auflösung gerinnt zu einem weichen, weißen Brei; es ist in kaltem Wasser schwerlöslich, die Auflösung ist geschmacklos; es enthält Krystallwasser, was es in höherer Temperatur verliert; es schmilzt alsdann ohne Gewichtsverlust zu einem klaren gelblichen Glase. Die Auflösung des Mellonkaliums fällt Erd- und Metall-Salze.

Erklärung der Bildung des Mellonkaliums. Wenn Schwefelcyankalium mit Mellon zusammengeschmolzen wird, so wird Schwefelcyan ausgetrieben, was in der hohen Temperatur für sich wieder in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt. Beim Zusammenschmelzen von 1 At. Antimonchlorür mit 4 At. Schwefelcyankalium entstehen 3 At. Chlorkalium, 3 Cl₂ K, 1 At. Antimonsulfür, Sb₂ S₃, 2 At. Schwefelkohlenstoff, 2 CS₂, 1 At. Mellonkalium, C₆ N₃ K, und 1 At. freier Schwefel.

Beim Schmelzen von Ferrocyankalium mit Schwefel entsteht Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen im Minimo; von letzterem zerlegen sich 4 At. in 4 At. Schwefeleisen, 4 FeS, 2 At. Schwefelkohlenstoff, 2 CS₂, und in 1 At. Mellon, welches von seiner Seite 1 At. Schwefelcyankalium zerlegt in Mellonkalium und freies Schwefelcyan, was in dem Moment seiner Bildung in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt.

