ANNALEN DER PHARMACIE.

XIX. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Vermischte Notizen;

von *Pelouze* und *Justus Liebig*. *)

Neuer Aether, Ursache des eigenthümlichen Geruchs der Weine.

Es ist zur Genüge bekannt, daß eine Mischung von Wasser mit Alkohol in dem Verhältniß wie in den Weinen, so gut wie keinen Geruch besitzt, man bemerkt im höchsten Fall einen sehr schwach geistigen Geruch, während man mit der allergrößten Leichtigkeit unterscheiden kann, ob in einer leeren Flasche, in welcher kaum noch ein Tropfen Flüssigkeit enthalten ist, Wein enthalten war oder nicht.

Dieser charakteristische Geruch, der alien Weinen im höheren oder geringeren Grade eigen ist, gehört einer eigenthümlichen Substanz an, welche die Form und alle Eigenschaften eines ätherischen Oels besitzt. Was man im gewöhn-

*) Während eines mehrwöchentlichen Aufenthaltes meines ausgezeichneten Freundes, Hrn. Pelouze, in Gießen, sind die folgenden zerstreuten Notizen Gegenstände gemeinschaftlicher Untersuchung gewesen.

J. L.

lichen Leben die *Blume*, das *Aroma*, *Bouquet* der Weine nennt, wird bekanntlich durch den Geruch nicht erkannt, dieser aromatische Stoff darf mit der Substanz, welche den Gegenstand der folgenden Notiz ausmacht, nicht verwechselt werden, denn er ist, nach dem, was man darüber weiß, nicht flüchtig, in allen Weinen verschieden und in den meisten Weinen fehlend.

Wenn große Quantitäten Wein destillirt werden, so erhält man zu Ende der Destillation geringe Mengen einer öligen Flüssigkeit, man erhält die nämliche Substanz bei der Destillation der Weinhefe, und zwar aus der sogenannten Unterhefe, die sich aus dem Wein, nach vorangegangener Gährung, auf dem unteren Theil der Lagerfässer absetzt.

Man zieht aus dieser Weinhefe, das heißt aus dem Weine, der mit Ferment gemengt ist, durch Destillation derselben zur Bereitung des sogenannten Hefenbranntweins, noch einen gewissen Vortheil; Weingeist und die oben erwähnte ölartige Flüssigkeit sind die Producte dieser Destillation. Die Weinhefe wird, ihrer breiartigen Beschaffenheit halber, mit ihrem halben Volumen Wasser gemengt auf freiem Feuer destillirt, eine Operation, welche, um das Anbrennen zu verhüten, viele Vorsicht erfordert. Das Destillat d. h. der erhaltene Branntwein zeigt 15° Cartier, er wird zum zweitenmale destillirt, um ihn von 22° Stärke zu erhalten, und zu Ende dieser zweiten Destillation, wenn der Branntwein 15° zeigt, fängt das Oel an sich zu zeigen. Auf 10,000 Kilogramm des Destillats erhält man ein Kilogramm Oel, so daß man annehmen kann, daß es $\frac{1}{10000}$ des Weins ausmacht. Herr Delechamps hatte die Güte, uns die eben angeführten Notizen über die Darstellung des ätherischen Oels der Weine zu geben und eine hinreichende Quantität dieses seltenen Products zu einer vollständigen Untersuchung zu unserer Disposition zu stellen.

Der Geschmack des rohen Oels ist scharf, es ist meistens farblos, zuweilen grün gefärbt, diese Farbe rührt von Kupferoxyd her, sie verschwindet durch Säuren sogleich, und die Reactionen mit Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz etc. lassen nicht den mindesten Zweifel über die Anwesenheit des Kupfers in dem grünen Oel; bei der Rectification des grünen Oels erhält man es farblos, obwohl noch nicht völlig rein.

Wir sind genöthigt, um den Weg, welcher zur Reinhaltung dieses Oels eingeschlagen werden muß, verständlich zu machen, der Darlegung unserer analytischen Versuche vorzugreifen.

Das ätherische Oel der Weine enthält eine beträchtliche Quantität Sauerstoff, seine Constitution ist aber von der der bekannten sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sehr verschieden.

Dieses Weinöl ist eine Verbindung von einer besonderen neuen Säure, ähnlich den fetten Säuren, mit Aether, vollkommen gleich den bekannten zusammengesetzten Aetherarten; es ist das erste Beispiel eines Aethers, welcher, im Wasser unlöslich, ohne Mitwirkung des Chemikers, in dem Acte der Weingährung gebildet wird; seine Eigenschaften, den ätherischen Oelen so ähnlich, müssen, wie wir glauben, über diese Klasse organischer Verbindungen, von dem besonderen Gesichtspunkte aus studirt, auf welchen sie uns stellen, einiges Licht verbreiten. Wir haben die Säure *Oenanthsäure* genannt, und ihre Verbindung mit Aether muß deshalb mit dem entsprechenden Namen *Oenanthäther* oder *Oenanthsäureäther* belegt werden.

Oenanthsäure-Aether.

Der rohe Aether ist gemengt mit wechselnden Verhältnissen von freier Säure, er ist flüchtiger als die Säure, und man kann ihn einigermaßen rein durch Rectification erhalten, wenn man sich begnügt das erste Viertel des Destillats allein

aufzufangen; völlig rein erhält man ihn nur durch anhaltendes Schütteln und Erwärmen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, die freie Säure löst sich in dem kohlensauren Natron auf, während der Aether davon nicht verändert wird. Diese Mischung ist milchähnlich trübe und klärt sich auch bei langem Stehen nicht; wenn sie aber zum Kochen erhitzt wird, so scheidet sich der Aether leicht auf der Oberfläche schwimmend ab, und kann von der wässrigen Flüssigkeit abgenommen werden. Durch bloße Digestion mit groben Stücken von Chlorcalcium, welches in dem Aether unlöslich ist, kann man ihn von etwas anhängendem Wasser und Alkohol vollkommen befreien.

Der auf diese Weise gereinigte Aether ist dünnflüssig, von der Beschaffenheit wie Pfeffermünzöl, farblos, von starkem, in großer Nähe betäubendem Weingeruch und scharfem unangenehmen Geschmack; er ist in Aether, in Weingeist, selbst in sehr verdünntem sehr löslich, wird vom Wasser nicht bemerklich aufgenommen, sein specifisches Gewicht ist 0,862. — Seine Flüchtigkeit ist sehr gering; wenn man ihn mit Wasser destillirt, so gehen mit etwa 1 Pfund Wasserdampf 6 Grammen Aether über; er siedet zwischen 225 — 230° C. bei 332 Linien Barometerstand.

Auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

- I. 0,360 Grm. . . 0,932 Kohlensäure und 0,384 Wasser.
 II. 0,3137 » . . 0,8235 » » 0,335 »
 III. 0,258 » . . 0,672 » » 0,280 »

Dies gibt für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	71,815	72,50	72,02
Wasserstoff	11,844	11,86	12,05
Sauerstoff	16,341	15,64	15,93

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

in 100 Thl.

18 At. Kohlenstoff = 1375,86 = 72,39

36 » Wasserstoff 224,63 11,82

3 » Sauerstoff 300,00 15,79

1 At. Oenanth. Aether 1900,49 100,00.

Zur Controle dieser Analyse haben wir das spezifische Gewicht des Oenanthsäureäthers bestimmt:

Gewicht der mit Luft erfüllten Kugel bei 12° 10,221 Grm.

Gewicht der mit Dampf erfüllten Kugel . . 10,578 »

Temperatur des Dampfes 292° C.

Barometerstand 330 Linien.

Ans diesen Daten berechnet sich das Gewicht von 1000 C. C. Dampf bei 0° und 336 Linien Bar. zu 13,654 Grm., und das spezifische Gewicht des Dampfes zu 10,508.

18 Vol. Kohlenstoff wiegen 15,17022

36 » Wasserstoff 2,47680

3 » Sauerstoff 3,30678

Berechnetes spec. Gewicht $\frac{20,95380}{2} = 10,4769$.

Die Uebereinstimmung zwischen der Theorie und dem Versuch läßt über die Richtigkeit der Analyse keinen Zweifel zu.

Dieser Aether wird durch fixe Alkalien sogleich zerlegt, durch kohlensaure erleidet er keine bemerkbare Veränderung, eben so wenig wird er zersetzt, wenn man ihn mit flüssigem Ammoniak digerirt, oder in dem wasserfreien Gase dieses Alkali's erhitzt.

Beim Kochen mit einer Auflösung von ätzendem Kali verschwindet er nach einigen Augenblicken, man erhält, wenn dieser Versuch in einem Destillirapparate angestellt wird, eine reichliche Quantität Alkohol, und die wässerige Flüssigkeit enthält eine in Wasser sehr lösliche Verbindung der Oenanthsäure mit dem Alkali. Setzt man der letzteren verdünnte Schwefelsäure zu, so wird die Oenanthsäure sogleich und

vollständig abgeschieden, und begibt sich in Gestalt eines geruchlosen Oels auf die Oberfläche der Flüssigkeit.

Oenanthsäure.

Die aus ihrer Verbindung mit Alkalien mit Schwefelsäure abgeschiedene Oenanthsäure wird mit heissem Wasser aufs sorgfältigste gewaschen, und von anhängendem Wasser entweder durch Berührung mit groben Stücken Chlorecalcium in der Kälte, oder durch Aussetzen im luftleeren Raume über Schwefelsäure, von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit.

In diesem Zustande hat man Oenanthsäurehydrat. Bei $13,2^{\circ}$ ist sie blendend weiss, butterartig weich, über dieser Temperatur schmilzt sie zu einem farblosen Oel, sie ist geruchlos und geschmacklos, röthet Lackmus, löst sich in kohlensauen und ätzenden Alkalien mit Leichtigkeit auf und bildet, wie alle fetten Säuren, zwei Reihen von Salzen, saure ohne bemerkbare Reaction, und neutrale von alkalischer Reaction. Sie löst sich in Aether und Alkohol mit Leichtigkeit auf.

Wenn man eine Auflösung der Säure mit Kali versetzt, so daß weder eine saure noch alkalische Reaction bemerkbar ist, so gesteht die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln, die getrocknet ein seidenartiges Ansehen besitzen; dieß ist das saure Oenanthsaure Kali.

Löst man Oenanthsäure kochend in kohlensaurem Natron auf, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab und digerirt den trockenen Rückstand mit Alkohol, so löst sich neutrales Oenanthsaures Natron unter Rücklassung des überschüssigen kohlensauren Natrons auf, und die Flüssigkeit gesteht nach dem Erkalten zu einer gallertartigen, halb durchscheinenden Masse.

Bringt man etwas Oenanthsäure in der Kälte mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zusammen, so bilden sich sogleich weisse dicke Flocken eines unauflöslichen Salzes, die-

selbe Zersetzung erfährt das essigsaure Kupferoxyd: diese Salze sind saure Salze, in Wasser leicht schmelzbar und unlöslich, leichtlöslich in Weingeist und aus einer gesättigten heißen Auflösung krystallisirend.

Auf diesem Wege ist es aber schwer, diese Salze wegen anhängender Säure völlig rein zu erhalten; wäscht man sie mit Alkohol, so geht schon eine Zersetzung in ein übersaures und in ein basisches Salz vor sich.

Wir haben uns Mühe gegeben, aus der Analyse einiger andern Salze das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, allein wir würden von diesen Versuchen kaum ein befriedigendes Resultat zu ziehen wagen, wenn uns der mindeste Zweifel über das wahre Atomgewicht derselben zu beseitigen bliebe. Dieß ist aber nicht der Fall, aus der Analyse des Aethers, aus dem specifischen Gewichte seines Dampfes, aus der Analyse der Säure, die wir als Hydrat und im wasserfreien Zustande erhalten haben, läßt sich mit Gewißheit ihre Sättigungscapazität und ihr Atomverhältniß festsetzen.

Wir hatten nicht Zeit genug, um die Untersuchung der Salze dieser Säure, welche, wie alle ähnliche Verbindungen fetter Säuren, Schwierigkeiten darbietet, einem anhaltenden Studium zu unterwerfen, dieß muß einer späteren Arbeit vorbehalten werden, wir begnügen uns, die Resultate in der Reihenfolge anzugeben, wie wir sie erhalten haben.

Neutrales önanthsaures Natron wurde mit essigsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, essigsaurem Bleioxyd gefällt, die Niederschläge sorgfältig ausgewaschen, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und die Basis auf die gewöhnliche Art bestimmt.

0,2860 Kupfersalz lieferten 0,0785 Oxyd,

0,405 » » 0,101 »

Die erste Analyse gibt als Atomgewicht die Zahl 1438, ..., die andere 1420, Wir betrachten beide als diejenigen

Zahlen, welche dem wahren Atomgewicht am nächsten kommen.

0,368 Bleisalz lieferten 0,143 Metall,

0,380 „ „ 0,150 „

Aus der ersten Analyse ergibt sich für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2098,...., aus der andern 2044,....

0,251 Silbersalz lieferten 0,089 Metall,

0,296 „ „ 0,106 „

Aus der ersten Analyse erhält man die Zahl 2342,...., aus der andern 2301,....

Wenn man erwägt, daß diese önanthsauren Salze aus dem nämlichen Natronsalz mit neutralen Auflösungen der andern Metallsalze dargestellt wurden, so kann man nicht den geringsten Zweifel hegen, daß beide, das Silber- und Bleisalz, in welchen das Verhältniß des Oxyds zur Säure sowohl unter sich, als auch mit dem Kupfersalz differirte, Gemenge von neutralen mit sauren Salzen sind. Wenn das wahre Atomgewicht der Säure durch die Zahl 1438 ausgedrückt wird, so müssen die analysirten Blei- und Silbersalze auf 2 At. Base 3 At. Säure enthalten.

Um die leichte Zersetzbarkeit dieser Salze augenscheinlich zu machen, wollen wir noch das Verhalten des Kupfersalzes hier anführen, so wie man es erhält, wenn man eine heiße Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in Weingeist mit einer Auflösung von Oenanthsäure in derselben Flüssigkeit vermischt.

Der erhaltene Niederschlag backt in kochendem Wasser zusammen, nach dem Erkalten hat man eine harte, zerreibliche Masse. Wird sie mit kochendem Weingeist ausgezogen, so wird sie in zwei Verbindungen getrennt, von denen die eine kaum löslich in Weingeist ist und als Rückstand bleibt, während die andere aus der heißen Auflösung nach dem Erkalten sich absetzt. Die letztere Verbindung lieferte von

I. 0,330 Grm. Salz . . 0,062 Oxyd,
die andere gab von

II. 0,810 Grm. Salz . . 0,230 Oxyd.

Aus der ersteren Analyse ergibt sich als Mischungsge-
wicht die Zahl 2140,...., übereinstimmend mit den obigen
Blei- und Silbersalzen; aus dem andern Salze II. erhält man
die Zahl 1250,...., welche mit keiner der vorhergehenden
stimmt.

Analyse des Oenanthsäurehydrats. Auf die gewöhnliche
Weise mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

I. 0,420 Grm. Säure . . 1,057 Kohlensäure u. 0,439 Wasser.

II. 0,4275 do. . . 1,080 do., das Wasserging verloren.

III. 0,3535 do. . . 0,875 Kohlensäure u. 0,368 Wasser.

Diese Analysen geben für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,28	69,74	68,590
Wasserstoff	11,54		11,56
Sauerstoff	19,18		19,85.

Diese Zahlen entsprechen folgender theoretischen Zu-
sammensetzung:

	in 100 Thl.
14 At. Kohlenstoff = 1070,12	= 69,22
28 » Wasserstoff	174,71 11,39
3 » Sauerstoff.	300,00 11,39
1 At. Oenanth.Hydrat	1544,83 100,00.

Wasserfreie Oenanthsäure. Das Hydrat der Oenanthsäure
zerlegt sich, der Destillation unterworfen, in Wasser und in
wasserfreie Säure, im Anfange geht ein Gemenge von Hy-
drat und Wasser über, zuletzt erhält man wasserfreie Säure;
sie fängt bei 260° zu sieden an, am Ende steigt der Siede-
punkt auf 293 bis 295°, bei welcher Temperatur die Säure
sich etwas färbt.

Die wasserfreie Säure besitzt, wie bemerkt, einen höheren Siedepunkt, eben so liegt der Punkt, bei welchem sie schmilzt, bei weitem höher als der Schmelzpunkt des Hydrats. Die geschmolzene wasserfreie Säure erstarrt bei 31° C.

Wir haben die wasserfreie Säure ebenfalls der Analyse unterworfen und erhalten von

I. 0,2595 Grm. Säure .. 0,6975 Kohlensäure u. 0,286 Wasser.

II. 0,348 do. 0,948 do. 0,381 do.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	74,32	75,01
Wasserstoff	12,20	12,18
Sauerstoff	13,58	13,81

entsprechend der Formel:

in 100 Thl.

14 At. Kohlenstoff = 1070,12 = 74,71

26 » Wasserstoff 162,28 11,33

2 » Sauerstoff 200,00 13,96

1 At. wasserfreie Säure 1432,35 100,00.

Man sieht leicht, daß man die Zusammensetzung der wasserfreien Säure erhält, wenn man von der wasserhaltigen 1 At. Wasser oder von der Formel, welche die Zusammensetzung des Oenanthsäureäthers ausdrückt, 1 At. Aether $C_{18}H_{36}O_2 - C_4H_{10}O$ abzieht. Durch diese genaue Uebereinstimmung scheint uns die Constitution der Säure festgestellt zu seyn. Nach der bekannten Zusammensetzung der wasserfreien Säure, und dem specifischen Gewichte des Aetherdampfes, enthält 1 Vol. Aether

$\frac{1}{2}$ Vol. Oenanthsäure

$\frac{1}{2}$ » Aether.

In Beziehung auf das Vorkommen der Säure im Wein müssen weitere Versuche entscheiden, ob sie in den Kernen der Weintrauben, oder in dem Saft von letzteren in der

Form eines Salzes mit alkalischer Basis enthalten ist. Es ist möglich und wahrscheinlich, daß sich der Oenanthsäureäther erst bei dem Lagern der Weine und nicht gleich vom Anfang an, während der Gährung, bildet. Der ungleich stärkere Geruch der alten Weine, so wie ihre in gewissem Sinne ölige Beschaffenheit, kann übrigens auch durch die bei jedesmaligem Auffüllen sich mehrende Quantität von Oenanthsäureäther hervorgebracht seyn. Keinesfalls wird in irgend einem Weine die Oenanthsäure als Bestandtheil fehlen, und es ist zu untersuchen, ob der Aether nicht eine besondere Wirkung auf den Organismus ausübt, welcher die berauschende Eigenschaft des Weingeistes vermehrt. Der Gehalt der Weine an dem Oenanthsäureäther unterscheidet von nun an auch chemisch diese Flüssigkeit von andern gegohrnen Pflanzensäften, und man kann sich der Hoffnung hingeben, daß nach und nach auch die noch feineren Unterschiede der verschiedenen Weinsorten, die sich bis jetzt noch, ohnstreitig ihrer geringen Menge halber, der Untersuchung entzogen haben, von dem Chemiker werden darstellen lassen.

Es ist uns gelungen, aus der Oenanthsäure reinen Oenanthsäureäther wieder darzustellen. Wenn man 5 Theile ätherschwefelsaures Kali mit 1 Theil Oenanthsäurehydrat erwärmt, so schmilzt das Gemisch zusammen, bis auf 150° erhitzt scheidet sich auf der Oberfläche eine ölähnliche Flüssigkeit ab, welche ein Gemenge von neugebildetem Aether mit überschüssiger Säure ist. Wird die ölähnliche Schicht abgenommen und mit einer Auflösung von kohlsaurem Natron erwärmt, so löst sich die vorhandene Säure auf, und der übrigbleibende Aether ist ganz rein; mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd geschüttelt, sammelt er sich mit seinem leicht erkennbaren Geruch wieder auf der Oberfläche, ohne im geringsten weiße Flocken von önanthsaurem Bleioxyd zu bilden.

Honigsteinsäure.

Die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Säure scheint, nach den darüber bekanntgemachten Arbeiten, keinen Gegenstand einer besonderen Untersuchung mehr abzugeben; der eigenthümliche Gesichtspunkt, unter welchem sich die Zusammensetzung der Kleesäure und der kleeausen Salze nach Hrn. Dulong betrachten läßt, hat uns veranlaßt, einige Versuche über die Salze der Honigsteinsäure zu unternehmen. Leider war es unmöglich, uns eine hinlängliche Menge dieser kostbaren Substanz zu verschaffen, wir müssen uns begnügen die unvollkommenen Beobachtungen, zu denen wir gelangt sind, den Chemikern vorzulegen, so wie die Schlüsse, die daraus hervorzugehen scheinen.

Die Zusammensetzung der Honigsteinsäure in dem getrockneten Silbersalz wird durch die Formel $C_4 O_3$ ausgedrückt, wir glauben nicht, daß dieser Ausdruck für die Constitution der Säure richtig ist, sondern wir halten sie für eine Wasserstoffsäure, zusammengesetzt aus einem Radical $C_4 O_4$ mit 2 At. Wasserstoff. Dieser Ansicht nach wäre das Wasser in dem Hydrate der Säure nicht als Wasser vorhanden, sondern der Sauerstoff desselben wäre ein integrierender Bestandtheil des Radicals. Wir täuschen uns über die Schwierigkeit nicht, diese Ansicht auf eine unwidersprechliche Weise zu begründen; ein Theil der Schwierigkeiten scheint uns lediglich darin zu liegen, daß man daran gewöhnt ist, das Verhalten der Wasserstoffsäuren mit einfachem Radical auf ähnliche Körper mit zusammengesetztem Radical zu übertragen, aber es liegt in der Natur der Sache, daß diese Verbindungen in ihrem Verhalten wesentliche Abweichungen darbieten müssen, namentlich wenn Sauerstoff einen Bestandtheil des Radicals ausmacht. Ueber die Existenz von Verbindungen von Metallen

mit Oxyden des Kohlenstoffs, Verbindungen, in denen das Metall nicht in oxydirtem Zustande vorhanden ist, wird man keinen Zweifel hegen können, wenn man sich an den merkwürdigen Körper erinnert, welcher durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalium entsteht. Dieser Körper zerlegt sich, wie man weiß, mit Wasser in kroken- und klee-saures Kali, und es ist bei dieser Zersetzung das Wasser, welches den Sauerstoff des Metalloxyds liefert.

Gegen die Zusammensetzung der Honigsteinsäure $C_4 O_3$ sprechen zuvörderst alle bis jetzt bekannten Analysen ihrer Salze. Nach der Formel $C_4 O_3$ ist das Atomgewicht der Säure 605,748, und 100 Theile getrocknetes honigsteinsaures Bleioxyd würden darnach 69,7 Proc. Bleioxyd enthalten. Wöhler erhielt aber 67,05 Proc., und berechnet man darnach das Atomgewicht, so findet man es nahe zu 718,227.

Das auffallendste Resultat liefert das honigsteinsaure Silberoxyd. Dieses Salz ist blendend weiß und wird, der Eigenschaft aller andern unauflöslichen Silbersalze entgegen, vom Lichte nicht gefärbt. Wird es unter der Luftpumpe über Schwefelsäure 24 Stunden stehen gelassen und das Silber daraus bestimmt, so erhält man für 100 Theile 66,92 Silberoxyd, dies gibt für das Atomgewicht der Säure die Zahl 718, ..., nahe dieselbe, welche aus der Analyse des Bleisalzes hervorgeht. Diese Zahl ist um 112, ... d. h. um das Gewicht eines Atoms Wasser größer als die Zahl 605,748, welche die Formel $C_4 O_3$ gibt.

Bei 100° verliert das im leeren Raum getrocknete Silbersalz nichts an seinem Gewicht, bei einer höheren Temperatur bemerkt man eine Entweichung von Wasser, und dieses findet nur dann nicht mehr Statt, nachdem es im Chlorzinkbade unter beständiger Anwendung des luftleeren Raumes bis auf 180° erhitzt worden ist, bei dieser Temperatur verändert es

seine weiße Farbe und nimmt die von Chlorsilber an, welches dem Lichte ausgesetzt gewesen ist. Dieser Temperatur ausgesetzt enthält es keinen Wasserstoff mehr, stärker erhitzt geht eine leichte Verpuffung vor, es bleibt ein aufgeblähtes Gemenge von Kohle mit Silber, wahrscheinlich eine chemische Verbindung beider, aber man bemerkt in der Glasröhre, worin die Zersetzung vorgenommen werden kann, nicht den geringsten Hauch von Wasser. Durch Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff kann man aus dem in hoher Temperatur getrockneten Silbersalz die Honigsteinsäure wieder herstellen.

Das im luftleeren Raum getrocknete Silbersalz enthält $C_4 O_4 H_2 + Ag O$, das einer hohen Temperatur ausgesetzte hingegen $C_4 O_4 Ag$. Die Frage, um deren Lösung es sich hier handelt, ist nun die, ob das Wasser, welches in der hohen Temperatur auftritt, als solches in dem Salze vorher darin enthalten war, oder ob dieses Wasser erst durch Reduction des Silberoxyds d. h. durch die Verbindung seines Sauerstoffs mit dem Wasserstoff der Säure $C_4 O_4 + H_2$ erzeugt worden ist? Das letztere scheint uns am wahrscheinlichsten zu seyn. Wir haben von 1,7155 Grm. in der Leere getrocknetem Silbersalz durch Anwendung einer erhöhten Temperatur unter Mitwirkung der Wärme 0,080 Grm. Wasser erhalten. Bei der Verbrennung dieses Salzes mit Kupferoxyd sind noch 0,026 Grm. Wasser, im Ganzen also 0,106 Grm. Wasser erhalten worden, dies macht etwas mehr wie 1 Atom aus, ohnstreitig weil bei dem Wiegen des in der Leere getrockneten Salzes eine Absorption von hygrometischer Feuchtigkeit nicht verhindert werden konnte.

Die allgemeine Erfahrung, welche man als ein für alle Silbersalze geltendes Gesetz betrachten kann, zeigt nun, daß kein einziges dieser Salze, von welcher Säure es auch gebildet seyn mag, bei 100° getrocknet, Wasser zurückbehält.

Von diesem Erfahrungsgesetze würde nun das honigsteinsaure Silberoxyd allein eine Ausnahme machen, wenn man annimmt, daß das bei 180° abgeschiedene Wasser als solches darin enthalten sey.

Honigsteinsaures Kupferoxyd in schönen und deutlichen Krystallen, so wie man es erhält, wenn man eine gesättigte Auflösung von essigsauerm Kupferoxyd mit Honigsteinsäure vermischt, und den entstehenden dicken, hellblauen Niederschlag einige Tage in der Flüssigkeit sich selbst überläßt, verliert bei 100° getrocknet, über diese Temperatur hinaus erhitzt, kein Wasser mehr, nahe an dem Punkte aber, wo es schwarz wird und sich zersetzt, beobachtet man das Auftreten einer sehr bemerkbaren Menge Wasser, eben so verhält sich das Kali- und Kalksalz.

Aus diesem Verhalten geht die unläugbare Thatsache hervor, daß die Honigsteinsäure in ihren bei 100° getrockneten Salzen als eine Verbindung von $C_4 O_4 H_2$ angesehen werden muß. Als Sauerstoffsäure betrachtet, würde sie sich mit den Basen ohne weitere Aenderung vereinigen, und das auf 180° erhitzte honigsteinsaure Silberoxyd würde aus der Klasse der gewöhnlichen Salze heraustreten; als Wasserstoffsäure würde sie sich mit den Metalloxyden verbinden, ohne sie zu reduciren, ähnlich wie sich die organischen Basen gegen anorganische Wasserstoffsäuren verhalten, nur in dem Silbersalze würde bei 180° eine Reduction des Oxyds auf Kosten des Wasserstoffs der Säure eintreten und dieser Körper würde als eine Verbindung des Radicals der Wasserstoffsäure mit dem Metall angesehen werden müssen. *)

*) Als Wasserstoffsäure gedacht ist der Unterschied zwischen der Honigsteinsäure und den bekannten Wasserstoffsäuren nicht größer, als der zwischen dem Ammoniak und den organischen Salz-

Wir haben versucht, durch Erwärmen von Iod mit auf 180° erhitztem Silbersalz eine Verbindung des Radicals der Honigsteinsäure mit Iod hervorzubringen, man erhält in der That neben Iodsilber ein weißes krystallinisches Sublimat, welches in Wasser löslich ist, einen zusammenziehend sauren Geschmack besitzt und Lackmuspapier stark röthet, dessen nähere Untersuchung die geringe Menge nicht erlaubte.

Bekanntlich krystallisirt das honigsteinsäure Ammoniak in zwei Formen, die Krystalle beider sind in der Mutterlauge glänzend farblos und durchsichtig, das eine Salz wird aber, aus der Flüssigkeit herausgenommen, augenblicklich milchweiß undurchsichtig und die Krystalle zerfallen zu einem bröcklichen Pulver. Die Krystalle des andern Salzes behalten

basen. Es ist die gewöhnliche Regel, daß Metalloxyde, mit Wasserstoffsäuren zusammengebracht, sich gegenseitig zerlegen, und um eine Verbindung von Ammoniak mit einer Sauerstoffsäure hervorzubringen, eine Verbindung, worin die Säure durch andere Säuren, und das Ammoniak durch andere Basen ersetzt werden kann, müssen wir eine Bedingung erfüllen, ohne welche sich ein Ammoniaksalz mit diesen Eigenschaften nicht bildet. Diese Bedingung ist der Hinzutritt von 1 At. Wasser. Bei den organischen Salzbasen, so ähnlich sie dem Ammoniak auch sind, bemerkt man nichts ähnliches, schwefelsaures Morphin und Strychnin können wasserfrei erhalten und dargestellt werden, wir haben uns durch directe Versuche überzeugt, daß trockenes Chinin, unter lebhafter Wärmeentwicklung, schwefligsaures Gas einsaugt und sich damit zu dem gewöhnlichen wasserfreien Salze verbindet. Die consequente und schöne Theorie, welche Herr Berzelius für die Ammoniakverbindungen aufgestellt hat, kann mithin auf die organischen Basen nicht übertragen werden. Auf eine ähnliche Weise muß man sich die Honigsteinsäure als Wasserstoffsäure denken, in den meisten Fällen sind ihre Salze den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen analog, nur unter gewissen Umständen geht eine Zersetzung mit ihr vor, und diese ist eine Elimination ihres Wasserstoffs.

ihre Beschaffenheit sehr lange unverändert; die Zusammensetzung des letzteren wird durch die Formel $C_4 O_4, N_2 H_6$ ausgedrückt, das andere Salz enthält außerdem noch eine beträchtliche, aber der schnellen Zersetzung wegen nicht bestimmbare Menge Wasser; wir halten das beständige Salz für die der Wasserstoffsäure angehörende wasserfreie Verbindung, die andere aber für ein Ammoniaksalz mit Krystallwasser, worin die Säure die Rolle einer Sauerstoffsäure spielt.

Die Analyse des bei 180° getrockneten Silbersalzes hat die früher erhaltenen Resultate übrigens bestätigt. 0,618 Grm. von diesem Silbersalz lieferten 0,533 Chlorsilber. Diefß gibt für das Atomgewicht des Silbersalzes $C_4 O_4 Ag$ die Zahl 2081, . . . anstatt 2056, . . . , welche die theoretische Zusammensetzung voraussetzt; entsprechend der Formel

		in 100 Thl.
4 At. Kohlenstoff	305,748	= 14,85
4 » Sauerstoff	400,000	19,44
1 » Silber	1351,607	65,71
1 Atom . . .	2057,355	100,00.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab von 1,231 Grm. Silbersalz 0,026 Grm. Wasser und 0,647 Grm. Kohlensäure.

Wie wir bemerkt haben gibt das Salz für sich in einer Glasröhre bis zur Zersetzung erhitzt, nicht die mindeste Spur Feuchtigkeit, die erhaltenen 0,026 Grm. Wasser rühren demnach von dem Kupferoxyde her. Das Silbersalz enthält hier nach in 100 Theilen:

Kohlenstoff	14,728
Sauerstoff	19,562
Silber	65,710.

Schleimsäure und Schleimsäureäther.

Nach den Untersuchungen von Berzelius wird die Zusammensetzung der krystallisirten Schleimsäure durch die Formel $C_6 H_{10} O_8$ ausgedrückt; man hat angenommen, daß diese Säure nicht, wie andere ihr ähnliche Säuren, ein Hydrat sey, sondern daß sie sich mit den Basen verbindet, ohne daß eine Veränderung mit ihr vorgeht. Aus der Analyse ihres Bleisalzes hat Berzelius in der That genau das Atomgewicht erhalten, welches dieser Formel entspricht, und das nämliche hat sich in Trommsdorffs Analysen des Ammoniak-, Kali-, Natron-, Baryt-, Strontian- und Kalk-Salzes herausgestellt. Merkwürdigerweise wäre nach dieser Zusammensetzung die Schleimsäure, die einzige unter allen Sauerstoffsäuren, fähig mit dem Ammoniak im wasserfreien Zustande ein wahres Salz zu bilden. Dieser Widerspruch ist durch eine schöne Arbeit von Fremy gelöst worden.

Es gelang Herrn Fremy nämlich die Darstellung des Schleimsäureäthers, der unter andern interessanten Eigenschaften auch die besitzt, daß er leicht krystallisirbar und in Wasser löslich ist. Durch die Verbrennung dieser Verbindung mit Kupferoxyd erhielt er Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß, wie es genau durch die Formel $C_{10} H_{13} O_8$ ausgedrückt wird. Zieht man von dieser Formel die Bestandtheile der Schleimsäure, so wie man sie bis jetzt kennt, ab $C_6 H_{10} O_8$, so bleibt $C_4 H_3$ d. h. Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß des üblidenden Gases übrig. Man sieht leicht, wie wichtig dieses Resultat für die Entscheidung einer der interessantesten Fragen, nämlich die der Constitution des Aethers und seiner Verbindungen, seyn mußte.

Ist die Formel $C_6 H_{10} O_8$ der Ausdruck für die *wasserfreie* Schleimsäure, und ist der Aether in der That das Hydrat

des ölbildenden Gases $C_4 H_8 + Aq.$, so beweist die Zusammensetzung des Schleimsäureäthers auf eine schlagende Weise die Richtigkeit der in Frankreich gewöhnlichen Ansicht über die Aetherverbindungen. Diese Frage ist aber durch weitere Versuche von Fremy zu Gunsten der Ansicht entschieden worden, nach welcher der Aether nicht als ein Hydrat, sondern als das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs betrachtet wird. Dieser Chemiker fand nämlich, daß die krystallisirte Schleimsäure 1 At. Wasser enthält, welches sie in ihrer Verbindung mit Silberoxyd abgibt; darnach ist also die Zusammensetzung der Schleimsäure $C_4 H_{10} O_8$ minus $H_2 O$, d. h. die wasserfreie Säure muß durch die Formel $C_4 H_8 O_7$ repräsentirt werden.

Wir haben, um diese Verhältnisse festzustellen, die Versuche von Fremy wiederholt und sie vollkommen richtig gefunden.

0,3625 Schleimsäureäther lieferten 0,223 Wasser und 0,592 Kohlensäure.

Dies gibt in 100 Theilen:

Kohlenstoff 45,3567

Wasserstoff 6,8659

Sauerstoff 47,7775

entsprechend der theoretischen Zusammensetzung:

in 100 Theilen:

10 At. Kohlenstoff 764,370 . . . 45,5

18 » Wasserstoff 112,316 . . . 6,7

8 » Sauerstoff 800,000 . . . 47,8

1676,686.

Wir haben ferner erhalten von

I. 0,454 schleimsaurem Silberoxyd 0,231 metallisches Silber.

II. 0,368 do. do. 0,185 do. do.

Die erste Analyse gibt für das Atomgewicht der Säure die Zahl 1206,..., die andere 1211,..., oder das Salz würde in 100 Theilen enthalten:

	I.	II.
Schleimsäure	45,38	45,48
Silberoxyd	54,62	54,52.

Die Formel $C_4 H_8 O_4$ gibt die Zahl 1208,550, oder 100 Theile schleimsaures Silberoxyd enthalten:

Schleimsäure	45,44
Silberoxyd	54,56.

Xanthogensäure.

Im Jahr 1834 und zwar im Vol. XXXII. S. 307. in Poggendorffs Annalen machte Herr Zeise die Analyse eines der von ihm entdeckten merkwürdigen Salze, des xanthogensauren Kali's bekannt, und es ergab sich aus dieser Untersuchung, daß die Säure dieses Salzes als eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Aether $C_2 S_4 + C_4 H_{10} O$ betrachtet werden muß. Seine Versuche, welche das Verhalten der Säure und die Zusammensetzung ihrer andern Verbindungen mit Basen umfassen, erschienen in demselben Journal im September 1835 Vol. XXXV. S. 487. In dieser großen und mit gewohnter Gewissenhaftigkeit und Sorgfalt unternommenen Arbeit zeigte Zeise, daß die Xanthogensäure, durch eine andere Säure aus ihren Salzverbindungen abgeschieden, sich von selbst schon bei einer Temperatur von 20° und unter Entwicklung von Wärme zerlegt in *Alkohol* und in *Schwefelkohlenstoff*. Aus den Analysen des Natron-, Baryt- und Bleisalzes ergab sich, daß die aus dem xanthogensauren Kali abgeleitete Zusammensetzung auch für diese Salze gültig ist, daß also diese Salze im trockenen Zustande die Elemente des Aethers und Schwefelkohlenstoffs enthalten.

In dem 61. Band der Annales de chimie et de physique p. 225. hat nun im Jahr 1836 Herr Couerbe unter dem Titel »Chemie des Schwefelkohlenstoffs« eine Abhandlung be-

kannt gemacht, deren Gegenstand durchaus der nämliche ist, wie der des Hrn. Zeise. Diese Arbeit gibt als neu, und die ältere Ansicht von der Zusammensetzung der Xanthogensäure widerlegend, durchaus die nämlichen Verhältnisse, wie die, welche Hr. Zeise lange vorher vollkommen ins Klare gestellt hatte. Es ist in der That zu verwundern, welche Schwierigkeiten sich zuweilen dem Bekanntwerden einer ausländischen Arbeit in Frankreich entgegenstellen, insbesondere wenn man bedenkt, daß sehr viele Pariser Chemiker, das Institut, und die Bibliothek der polytechnischen Schule im Besitze der deutschen Zeitschrift sind. Die Arbeit des Hrn. Zeise war lange vorher schon beendigt, ehe seine Resultate durch Hrn. Berzelius im August 1835 mehreren Chemikern in Paris mitgetheilt wurden.

In der Analyse eines einzigen Salzes, des xanthogensauren Bleioxydes, weicht Hr. Couerbe gänzlich von den Resultaten des Hrn. Zeise ab, und die Zusammensetzung desselben ist von ihm als directer Beweis gegen die Richtigkeit der neuen Ansicht über die Constitution des Aethers hingestellt worden. Wenn man seine Analyse näher betrachtet, so ist man zweifelhaft darüber, ob man mehr über die Leichtfertigkeit oder über die Anmaßung dieses Chemikers erstaunen soll.

Nach Hrn. Couerbe enthält das Kalisalz, so wie Hr. Zeise gefunden hat, die Elemente von Schwefelkohlenstoff, Aether ($C_4 H_{10} O$) und Kali, das Bleisalz hingegen findet er zusammengesetzt aus Schwefelkohlenstoff, ölbildendem Gas ($C_4 H_8$) und Bleioxyd. Denkt man sich den Aether als das Hydrat des ölbildenden Gases, so wären in dieser Verbindung zwei Atome Wasser, nämlich das Hydratwasser der Säure und das des Aethers, durch ein Atom Bleioxyd ersetzt worden. Dieses Verhalten ist denkbar in einer basischen Verbindung, aber es ist ohne Beispiel in einer neutralen. Wenn man sich

an die vorhergehende Notiz über die Schleimsäure von Hrn. Fremy erinnert, welcher eine durchaus ähnliche scheinbare Anomalie auf eine unzweideutige Weise durch umsichtige und wohlbegründete Versuche aufgeklärt hat, so wird man den Unterschied von dem Werthe einer solchen Arbeit und der des Hrn. Couerbe noch auffallender finden.

Hr. Couerbe hat das Bleisalz mit Kupferoxyd verbrannt, und daraus den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Salzes bestimmt, und ohne durch Bestimmung der Basis, d. h. des Atomgewichts der sogenannten wasserfreien Säure, eine einigermassen sichere Begründung seiner unwahrscheinlichen Schlüsse zu suchen, erklärt er S. 249, daß er es für unnöthig gehalten habe, sich mit der Bestimmung des Bleioxyds und des Schwefels *herumzuziehen*, indem das Atomgewicht der Säure aus der Analyse des Kalisalzes, worin nach seiner Ansicht nicht ölbildendes Gas, sondern Aether enthalten ist mit aller Gewißheit bekannt gewesen sey.

Hr. Couerbe hat von 100 Bleisalz in 3 Analysen erhalten 17,83, 17,32, 17,42 Kohlenstoff, und die Formel $C_4 H_8, C_2 S_4, PbO$ gibt merkwürdigerweise der Rechnung nach nur 16,940 Proc. Kohlenstoff. Diesen bedeutenden Ueberschuß von Kohlenstoff, den seine Analysen mehr ergeben, als die Theorie, läßt Hr. Couerbe unerklärt, er fügt hinzu S. 250: »Diese Analysen reichen hin, um überzeugt zu seyn, daß die Xanthogensäure 1 At. Wasser verliert, indem sie sich mit dem Bleioxyd verbunden hat.«

Wir wollen ihm die Erklärung dieses Ueberschusses nicht vorenthalten, xanthogensaures Bleioxyd liefert nämlich beim Verbrennen mit Kupferoxyd neben Kohlensäure eine beträchtliche Menge schweflige Säure, und wenn man nicht Sorge trägt, diese durch braunes Bleioxyd zurückzuhalten, so ist man in Gefahr zu den Schlüssen des Hrn. Couerbe zu gelangen, aber dieß nur in dem Fall, wo man versäumt, durch

die Bestimmung des Atomgewichts der Säure in dem nämlichen Bleisalze, die ganze Summe der verbrennlichen Materien vorher festzustellen.

Wir wollen zuerst die Resultate der Analyse des Bleisalzes von Hrn. Zeise, und alsdann die Zusammensetzung des Silber- und Bleisalzes, so wie es von uns gefunden worden ist, hier mittheilen; beide scheinen uns über die Unrichtigkeit der Angaben von Couerbe keinen Zweifel zu lassen.

Analyse des xanthogensauren Bleioxyds von Zeise:

0,9025 xanthogensaures Bleioxyd geben 0,609 schwefelsaures Bleioxyd. Diefs gibt für 100 Theile:

Bleioxyd	49,638
Säure	50,362.

Es wurde ferner erhalten von 0,423 Bleisalz 0,2475 Kohlensäure und 0,0840 Wasser. Diefs gibt für 100 Theile:

Kohlenstoff	16,179
Wasserstoff	2,205.

Nach der Formel C_2S_4 , $C_4H_{10}O$, PbO erhält man:

Kohlenstoff	16,27
Wasserstoff	2,20
Bleioxyd	49,44.

Wir haben erhalten von 0,651 xanthogensaurem Silberoxyd 0,407 Chlorsilber. Diefs gibt für das Atomgewicht der Säure die Zahl 1418,...; das nach der Formel von Zeise berechnete Atomgewicht ist 1425,679, beide stimmen so nahe als möglich überein.

1,210 Grm. Bleisalz lieferten 0,600 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend in 100 Theilen 49,58 Bleioxyd, nach der Formel von Couerbe hätte man 51,497 erhalten müssen.

0,620 Bleisalz lieferten ferner 0,364 Kohlensäure und 0,124 Wasser. Für 100 Theile:

Kohlenstoff	16,20
Wasserstoff	2,21.

Stearin.

Die Untersuchung der Glycerinschwefelsäure und ihrer Verbindungen, welche einer von uns bekannt gemacht hat, gab zuerst genügenden und entscheidenden Aufschluß über die Zusammensetzung und über das Atomgewicht des Glycerins; erst seit dieser Zeit kann man die Constitution der fetten Körper unter einem rationellen Gesichtspunkte studiren, und die folgenden Versuche über das Stearin können als eine Fortsetzung oder Vervollständigung der Arbeit über die Glycerinschwefelsäure betrachtet werden.

Das Stearin zerfällt bei Behandlung mit überschüssigen Alkalien in Talsäure und Glycerin; beide Producte müssen mit einander in einem gewissen Zusammenhange stehen, und dieser könnte durch eine genaue Analyse desselben, mit Berücksichtigung der Erfahrungen des Hrn. Chevreul, mit aller Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden.

Wir haben uns Stearin aus Hammeltalg nach der Methode von Lecann dargestellt; durch wiederholte Krystallisationen aus Aether und Auswaschen mit letzterem suchten wir es absolut frei von Olein zu erhalten. Es war blendend weiß, leicht in Pulver zu verwandeln, und besaß alle Eigenschaften, die Lecanu an dem seinigen beobachtet hat. Wir wollen die Analysen mittheilen in der Reihenfolge, wie sie angestellt wurden; wir bemerken ausdrücklich, daß zu der Verbrennung Stearin von verschiedenen Darstellungen gedient hat.

- I. 0,4194 Grm. Stearin lieferten 1,170 Kohlensäure und 0,466 Wasser.
- II. 0,2855 Grm. Stearin lieferten 0,796 Kohlensäure und 0,324 Wasser.
- III. 0,4595 Grm. Stearin lieferten 1,275 Kohlensäure und 0,508 Wasser.

Diese drei Analysen gaben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	77,13	77,09	76,70
Wasserstoff	12,32	12,38	12,25
Sauerstoff	10,55	10,53	11,05.

Wir haben ferner erhalten:

IV. 0,3175 Grm. Stearin .. 0,869 Kohlensäure u. 0,350 Wasser.

V. 0,2205 » » 0,6025 » » 0,246 »

VI. 0,288 » » 0,798 » » 0,319 »

VII. 0,3054 » » 0,845 » » 0,343 »

VIII. 0,276 » » 0,760 » » 0,306 »

	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	75,981	75,542	76,60	76,177	76,14
Wasserstoff	12,244	12,388	12,29	12,370	12,30
Sauerstoff	11,775	12,070	11,11	11,453	11,56.

Wir glauben, daß der Unterschied in den beiden Reihen der aufgeführten Analysen in einer ungleichen Reinheit des zur Verbrennung angewendeten Stearins beruht, und halten die Zahlen der letzteren für den Ausdruck, welcher der wahren Zusammensetzung am nächsten kommt. Der nicht gereinigte Talg liefert, wie man weiß, 81 Proc. Kohlenstoff, und dieser größere Kohlenstoffgehalt, abhängig von dem Olein, verminderte sich in demselben Verhältniß, als die Reinigung weiter getrieben wurde.

Diese Analysen, zusammengenommen mit den Erfahrungen des Hrn. Chevreul, berechtigen uns, wie wir glauben, zur Annahme der folgenden theoretischen Zusammensetzung des Stearins:

in 100 Theilen:

146 At. Kohlenstoff	11159,802	. .	76,21
286 » Wasserstoff	1784,640	. .	12,18
17 » Sauerstoff	1700,000	. .	11,61

14644,442.

Unter die folgende rationelle Form gebracht, entspricht die Zusammensetzung des Stearins:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
2 At. Talgsäure . .	140 At.	268 At.	10 At.
1 » Glycerin . .	6 »	14 »	5 »
2 » Wasser . .		4 »	2 »
	146 At.	286 At.	17 At.

Diese Verbindung wäre darnach als Hydrat einer Säure vollkommen ähnlich der Glycerinschwefelsäure, zwei Atome Schwefelsäure sind darin ersetzt durch 2 Atome Talgsäure, und sie enthielte genau die Quantität Hydratwasser, welche von 1 At. Talgsäure aufgenommen wird.

Das Stearin zerfällt durch Behandlung mit überschüssigen Alkalien in Talgsäure » und in Glycerinhydrat«, wenn in diesem Fall 3 Atome Wasser gebunden werden, und zwar 2 At. von 1 At. Talgsäure und 1 At. von dem freiwerdenden Glycerin, so müßten 100 Theile Stearin dem ganzen Gewicht aller Producte nach 102,3 geben, man würde ferner von derselben Quantität Stearin 7,9 Glycerinhydrat erhalten müssen.

Vergleicht man damit die Erfahrungen des Hrn. Chevreul, so bemerkt man eine überraschende Uebereinstimmung, er hat aus 100 Theilen Stearin, welches nach seinem Schmelzpunkt und nach dem Schmelzpunkt der erhaltenen fetten Säuren noch eine bemerkbare Quantität Olein enthielt, an Producten 102,6 und an Glycerin 8 Th. erhalten. Man weiß aber, daß bei gleichen Quantitäten die Oelsäure etwas mehr Wasser aufnimmt, um Hydrat zu bilden, als die Talgsäure, und diese Thatsache erklärt den Ueberschuß in Chevreul's Versuchen genügend.

Nach dieser Darstellung wäre der Talg das Hydrat einer aus Talgsäure und Glycerin zusammengesetzten Säure. Wie man aus den Versuchen des Hrn. Chevreul weiß, verwandeln die fetten Körper die löslichen kohlensauen Alkalien

in doppeltkohlensaure Salze, und bei langer Digestion mit letzteren werden auch diese zersetzt; wir haben nun Gründe zu glauben, daß in dem ersten Momente der Seifenbildung glycerintalgsaure Salze gebildet werden, die erst bei weiterer Einwirkung von überschüssigem Alkali in freies Glycerin und in talgsaure Salze zerlegt werden.

Wenn man reines Stearin in Aether löst, dieser Auflösung so viel Alkohol zumischt, bis daß sich die Mischung zu trüben anfängt, und bei diesem Zeitpunkte einige Tropfen einer weingeistigen Auflösung von Kali zusetzt und schwach erhitzt, so wird die Flüssigkeit sogleich klar, und die Tropfen von geschmolzenem Stearin, die sich abgesetzt haben, lösen sich vollkommen wieder auf. Aus der Auflösung setzen sich beim Erkalten geringe Mengen feiner blättriger Krystalle von Stearin ab, scheidet man diese durch ein Filter von der Flüssigkeit und läßt diese langsam verdampfen, so erhält man nicht, wie gewöhnlich, eine gallertartige Seife, sondern eine dicke Flüssigkeit, in welcher man sehr deutliche feine Krystalle bemerkt. Wir wollen auf diese Verschiedenheit keinen großen Werth legen, denn wir haben einen entscheidenden Beweis, daß die Säure dieses Salzes keine Talgsäure ist. Zersetzt man nämlich die wässrige Lösung ihres Kalisalzes mit einer Mineralsäure, so scheidet sich sogleich Stearin mit allen seinen Eigenschaften wieder ab; wir machen ganz besonders darauf aufmerksam, daß dieses Stearin bei 55° schmilzt, bei einer Temperatur, welche kaum verschieden von dem Schmelzpunkt des gewöhnlichen Stearins ist, das nie mit Alkali in Berührung gekommen war, man weiß aber, daß die Talgsäure bei 70—75° erst flüssig wird, und es ist unmöglich eine so große Differenz einem Beobachtungsfehler zuzuschreiben. *) Die Kürze der Zeit hat uns nicht verstattet

*) Bei der Verseifung des Stearins mit wässrigem Kali erhielt Herr Lecanu Talgsäure, welche bei 66° schmolz, wir halten

die Eigenschaften der neuen Reihe von Salzen genau zu studiren, dieß muß einer andern Arbeit vorbehalten bleiben.

Mit einiger Wahrscheinlichkeit kann man schließen, daß das Olein eine ähnliche Constitution besitzt, wie das Stearin, und sein Verhalten gegen Hyperoxyde stellt es der Weinschwefelsäure noch näher, so wie diese, mit Braunstein erwärmt, sich zerlegt in Oxydationsproducte des Aethers und in schwefelsaures Manganoxydul, so liefert bekanntlich Olivenöl unter denselben Umständen Oxydationsproducte des Glycerins und talg- und ölsaures Manganoxydul. Diese Erscheinung ist sehr ähnlich der Zersetzung der Mandelsäure mit Braunstein, nur daß bei der letzteren die Ameisensäure es ist, welche eine Veränderung erleidet.

Hr. Lecanu hat das nach seinem Verfahren rein dargestellte Stearin einer Analyse unterworfen und darin gefunden in 100 Theilen:

Kohlenstoff	77,55	78,029
Wasserstoff	12,17	12,387
Sauerstoff	10,28	9,584.

Diese Verhältnisse werden von diesem Chemiker durch die Formel $C_{73} H_{140} O_7$ repräsentirt, entsprechend 1 At. Talgsäure, verbunden mit 1 At. Glycerin, dessen Zusammensetzung Hr. Lecanu durch $C_3 H_6 O_5$ darstellt, mit welcher in der That die Analyse sehr nahe übereinstimmt. Man kann nun jetzt mit Bestimmtheit behaupten, daß dieser Ausdruck für die Zusammensetzung des Stearins nicht der richtige seyn kann, seitdem man das wahre Atomgewicht des Glycerins kennt. Man weiß aus der Zusammensetzung der Glycerinschwefelsäure, daß in den wasserfreien Salzen dieser Säure 2 Atome Schwefelsäure verbunden sind mit einem Atom wasser-

diesen Schmelzpunkt für einen Beweis, daß sein Stearin nicht vollkommen frei von Olein gewesen ist.

freiem Glycerin, und daß dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_6 H_{14} O_5$ ausgedrückt werden muß.

Die Totalsumme der durch Verseifung des Stearins erhaltenen Producte der wasserhaltigen Talgsäure und des wasserhaltigen Glycerins gibt einen beinahe unwiderleglichen Beweis ab, daß die von Hrn. Lecanu angegebene Zusammensetzung nicht die richtige seyn kann. 100 Theile Stearin würden nach seiner Formel geben an beiden Producten 104,7 Th., allein die Gewichtszunahme beträgt nach Hrn. Chevreul nicht über 2,6 und dieser Ueberschuß muß etwas größer seyn, als die Theorie voraussetzt, indem das Stearin des Hrn. Chevreul nicht ganz frei von Olein war, welches bei gleichem Gewicht bekanntlich bei der Verseifung etwas mehr dem Gewicht nach an Producten liefert, als das Stearin.

Nach der Ansicht des Hrn. Lecanu wäre das Stearin eine Verbindung ähnlich den zusammengesetzten Aetherarten, nach der unsrigen hingegen gehört es in die Klasse der zusammengesetzten Säuren.

Die erstere Ansicht hat neuerdings eine mächtige Stütze durch die Analyse des Wallraths und die Untersuchung einiger neuen Producte erhalten, welche die Herren Dumas und Peligot in den Annales de chimie T. LXI. p. 1. beschrieben haben.

Nach dieser Untersuchung ist das Aethyl das Hydrat eines aus $C_{32} H_{66} O$ zusammengesetzten Oxyds, das letztere entspricht in seinem Verhalten dem Aether, und das erstere dem Alkohol. Wird das Aethyl mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht auf der einen Seite ein Hydrat der Schwefelsäure mit 2 At. Wasser, und auf der andern tritt der neue Aether in Verbindung mit wasserfreier Schwefelsäure und bildet damit eine Doppelsäure, fähig mit Basen Salze eigener Art zu erzeugen. Destillirt man Aethyl mit geschmolzener Phosphorsäure, so entsteht eine Verbindung

des Oxydes $C_{32}H_{66}O$ mit Phosphorsäurehydrat, welches sich in höherer Temperatur zerlegt in Aether, welcher übergeht, und in Phosphorsäurehydrat mit 2 At. Wasser, was zurückbleibt. Wird der Aether $C_{32}H_{64}O$ mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterworfen, so zerlegt sich die neugebildete Säure auf eine ähnliche Art wie die Phosphorweinsäure, oder wie ein phosphorweinsaures Salz; so wie man als Product der Zersetzung der letzteren einen Körper, das Weinöl, erhält, welcher die Zusammensetzung des ölbildenden Gases besitzt, so tritt bei der Destillation des Aethers $C_{32}H_{66}O$ mit wasserfreier Phosphorsäure ein Kohlenwasserstoff von der nämlichen Zusammensetzung auf ($C_{32}H_{64}$).

Die Entdecker dieser neuen Verbindungen betrachten den Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{64}$ als das Radical dieser Verbindungen und nennen es Cetène, sie nehmen an, daß es zwei Hydrate bilde, das erste Hydrat wäre die Verbindung $C_{32}H_{66}O$, das andere das Aethal.

Es ist schwer zu sagen, welche von beiden Ansichten die wahre Constitution des Aethers und der neuen Verbindungen ausdrückt, beide erklären alle Erscheinungen gleich consequent, und die Anhänger der Theorie über die Constitution des gewöhnlichen Aethers *), nach welcher dieser

*) Wenn man zwei Ansichten hat, nach welchen man eine gewisse Reihe von chemischen Verbindungen in einen bestimmten Zusammenhang bringen kann, so ist dieß unter allen Umständen als ein Vortheil für die Wissenschaft zu betrachten; die natürliche Folge davon ist, daß man Thatsachen aufsucht, um die eine oder andere zu stützen, und dieß kann nur zu wichtigen und interessanten Entdeckungen führen. Diese Thatsachen dürfen den gewöhnlichen Gesetzen nicht widersprechen, sie müssen etwas mehr als Analogien seyn, wenn sie Beweiskraft haben sollen; jede Ansicht in der Chemie, so absurd sie auch seyn mag, läßt sich durch Analogien vertheidigen, und man kann damit, daß Terpentinöl mit Salzsäure eine Verbindung eingeht, nicht beweisen, daß der

Körper ein Hydrat ist, sind, wie es scheint, bei diesen Verbindungen nicht in die Verlegenheit gesetzt, zwischen drei

Chlorwasserstoffäther eine Verbindung sey von Chlorwasserstoffsäure mit ölbildendem Gas. Für die beste Ansicht müssen wir ohnstreitig diejenige halten, welche eine Reihe von Veränderungen auf die ungezwungenste und natürlichste Weise erklärt, und gerade diesen Vorzug hat die Theorie, welche den Aether als das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals betrachtet, sie hat nicht die entfernteste hypothetische Grundlage, sondern ist der bloße Ausdruck, wenn man will die Uebersetzung in Worten von Vorgängen und Veränderungen, von denen sich nicht ein einzelner, sondern zahllose Beweise in der anorganischen Chemie finden. Man hat diese Ansicht in Frankreich ungeprüft verworfen, man kann sagen man hat sich nicht die Mühe genommen, sie genau kennen zu lernen, und die Vertheidigung einer Hypothese, die man früher angenommen hatte und die man ihr nun entgegengesetzt, hat sich ein berühmter Chemiker zur persönlichen Aufgabe genommen, zu einer Aufgabe, deren Lösung er mit seinem wohl-erworbenen Ruhme verknüpft. Ich glaube, daß er Unrecht hat eine so gleichgültige Sache mit so großen Opfern zu vertheidigen, mit allem seinem Scharlsinn wird er die Existenz von organischen Oxyden, welche fähig sind mit Wasser und Säuren Verbindungen einzugehen, mit Erfolg nicht bekämpfen können.

Gründe für die Ansicht, daß das ölbildende Gas die Basis der Aetherverbindungen ist.

- 1) Terpentinöl, Citronenöl etc. gehen mit Chlorwasserstoffsäure, Phosphorwasserstoff mit Iodwasserstoffsäure Verbindungen ein. (Traité de chimie par Mr. Dumas T. V. p. 96.)
- 2) Naphthalin vereinigt sich mit Schwefelsäure. (Traité p. 96.)
- 3) Die Verbindungen des ölbildenden Gases sind den Ammoniak-salzen ähnlich zusammengesetzt, die Formeln sind sehr einfach. (Traité p. 89.)
- 4) Das Oel des ölbildenden Gases ist eine Verbindung von Chlor und ölbildendem Gas, es ist der Anfangspunkt der Aether-reihe. (p. 89.)

Gründe, welche gegen diese Ansicht sprechen.

- 1) Das ölbildende Gas vereinigt sich nicht mit Chlorwasserstoffsäure.
- 2) In der Naphthalinschwefelsäure ist kein Naphthalin enthalten. (Traité p. 647.)

Kohlenwasserstoffverbindungen als Radical wählen zu müssen, zwischen einem flüssigen, einem festen und einem gasförmigen,

- 3) Das Ammoniak enthält 3 Atome Wasserstoff, das ölbildende Gas nur 2 Atome, sie sind nicht analog zusammengesetzt, es ist (*Traité, chapitre de l'isomorphisme*) kein Grund vorhanden, warum ihre Verbindungen sich ähnlich seyn sollten. Faraday's Bicarburet gibt noch einfachere Formeln.
- 4) Das Oel des ölbildenden Gases enthält kein ölbildendes Gas.
- 5) Die nämliche Verbindung liefert weder im Sonnenlicht, noch durch Alkalien zersetzt eine Aetherverbindung.
- 6) Durch Zersetzung der Aetherverbindungen erhält man drei Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung, welches ist die Basis der Aetherverbindungen?
- 7) Es ist weit wahrscheinlicher, daß das *Weinöl* die Basis ist, denn durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit Kalk (*Annales de chimie t. LIX. p. 176.*) zerlegt sich 1 Atom Aether in $\frac{1}{2}$ At. Alkohol $C_2 H_6 O$
und in Weinöl $C_2 H_4$

 $C_4 H_{10} O$.
- 8) Die Substitutionstheorie ist ein directer Beweis gegen die Existenz von Wasser in dem Aether, wie nachträglich entwickelt werden soll.

Gründe für die Ansicht, nach welcher Aether kein Hydrat ist.

- 1) Schwefelsäurehydrat entzieht ihm kein Wasser, sondern bildet damit eine Verbindung (Aether-Schwefelsäure, ac. sulfovinique), aus welcher alle übrigen ohne Ausnahme abgeleitet werden können.
- 2) Wasserfreie Schwefelsäure entzieht dem Aether kein Wasser, sondern sie wird zersetzt und Wasser auf Kosten ihres Sauerstoffs gebildet. (*Annales de chimie t. LIX. p. 187.*)
- 3) Die galvanische Säule zerlegt den Aether nicht, während wasserfreier Alkohol zerlegt wird. Die Zerlegung des letzteren beschränkt sich auf die seines Hydratwassers, dessen Bestandtheile an den Polen erscheinen. Arthur Connell.
- 4) Wäre der Aether ein Hydrat, so würde sein Hydratwasser auf eine ähnliche Art wie das Hydratwasser des Alkohols ersetzt werden können durch andere Oxyde, dieß ist aber nicht der Fall. Bei der Bildung des Oxamethans kann das Ammoniak nicht zweierlei Rollen spielen. (*Traité p. 565.*)

die alle die nämliche Zusammensetzung haben, und Zersetzungsproducte einer und derselben Verbindung sind.

Gründe für die Ansicht, daß der Aether ein Oxyd und eine Basis ist.

- 1) Der Aether bildet neutrale¹ und saure Verbindungen.
- 2) In seinen neutralen Verbindungen folgt er den allgemeinen Gesetzen der Sättigungscapacität der Säuren.
- 3) In den ätherschwefelsauren Salzen (sulfovinats) verhält sich der Sauerstoff der beiden Basen (des Aethers und des Metall-oxyds) zu dem der Säure wie 1:3.
- 4) In den phosphorweinsäuren Salzen verhält sich der Sauerstoff der beiden Basen zu dem der Säure wie 2:5, demnach wie in den gewöhnlichen Verbindungen der Phosphorsäure. Der phosphorweinsäure Baryt hält bei 120° noch 1 Atom Wasser zurück, dies läßt vermuthen, daß dieses Salz Doppelsalze zu bilden vermag, oder daß dieses Atom Wasser noch durch 1 Atom fixer Basis vertreten werden kann. (Graham.)
- 5) Chlorwasserstoffsäure etc. zerlegt den Aether, indem der Sauerstoff dieses Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure Wasser bildet.
- 6) Aus diesem Grund kann beim Zusammenbringen von ölbildendem Gas mit Chlorwasserstoffsäure kein Chlorwasserstoffäther entstehen, weil in diesem Fall der Wasserstoff derselben in Verbindung treten müßte mit dem ölbildenden Gas, um das Radical des Aethers C_4H_{10} zu bilden, was nicht stattfindet. (Traité p. 95.)
- 7) Es gibt eine basische Verbindung des Aethers, das Acetal, in welchem, wenn er ein Hydrat wäre, das Hydratwasser ersetzt seyn müßte, was nicht der Fall ist.
- 8) Der Aether, als Oxyd betrachtet, zerlegt sich nach den Gesetzen der Substitutionstheorie.

Da die Analogien für beide Ansichten ziemlich gleichen Werth haben, so kann ich mich der Erklärung aller Vorgänge in seinen Verbindungen nach der letzteren Ansicht entheben, den bekannten will ich nur noch eine neue hinzufügen.

Dr. Gregory hat durch Destillation von Braunstein, Schwefelsäure und Holzgeist einen neuen ätherartigen Körper erhalten, der von Hrn. Dr. Kane mit Gründlichkeit und Sorgfalt studirt worden ist. Seine Formel ist $C_4H_{10}O_3$. Man kann ihn betrachten als ein Oxyd des Aetherradicals C_4H_{10} , oder als eine Verbindung von

Als das wichtigste und wahrscheinlichste Resultat der Arbeit der Herren Dumas und Peligot stellt sich mithin

Dieser Körper wird durch Hallhydrat augenblicklich in ameisen-saures Kali und in Holzgeist zerlegt, eine basische Verbindung mit 3 Atomen Basis $3(C_2 H_4)$, in welcher 3 Atome Hydratwasser unverändert mit aufgenommen werden, ist nach dem gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft eine unmögliche Verbindung oder eine Anomalie ohne Beispiel. Selbst wenn es gelänge, aus ölbildendem Gas auf irgend eine Weise Aether oder Alkohol zu erzeugen, so würde das consequente Verhalten desselben in seinen Verbindungen uns berechtigen, die Existenz von Wasser in der Form von Wasser zu läugnen. Wir wissen (Traité p. 603) daß Kohlenoxyd und Wasser Ameisensäure bilden, und niemanden ist es noch in den Sinn gekommen, diese Säure als ein Hydrat zu betrachten. Aus den Eigenschaften der neuen Verbindung und nicht aus der Art ihrer Bildung schliessen wir, daß das Wasser in dieser Säure aufgehört hat Wasser zu seyn, und es werden sich in der Folge, wie ich glaube, die französischen Chemiker noch entschliessen, die schöne Theorie des Hrn. Berzelius über die Ammoniaksalze aus einem ähnlichen Gesichtspunkte zu betrachten.

Ich will nun versuchen, aus der Substitutionstheorie des Hrn. Dumas den Beweis zu führen, daß diejenige Ansicht, welche den Aether als ein Oxyd betrachtet, wahrscheinlicher ist als die andere, der er den Vorzug gibt.

Die aufgestellten Regeln sind folgende (Traité de chimie par Mr. Dumas T. V. p. 99):

- 1) Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der deshydrogenirenden Einwirkung des (Chlors, Broms, Iods) Sauerstoffs ausgesetzt wird, so nimmt er für jeden verlierenden Atom Wasserstoff einen (Atom Chlor, Iod, Brom) halben Atom Sauerstoff auf.
- 2) Wenn der wasserstoffhaltige Körper Wasser enthält, so verliert dieses Wasser seinen Wasserstoff, ohne daß er durch einen andern Körper ersetzt wird.

Weingeist ist nun nach Herrn Dumas $C_4 H_8, 2H_2O$. Wenn er der oxydirenden Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt sich nach dem zweiten Gesetz zuerst der Wasserstoff des

heraus, daß der Wallrath eine *neutrale* Verbindung zweier fetten Säuren mit einem neuen Aether ist. Wir müssen nach

Hydratwasser und bildet Wasser. Ich bin in der That durch die Furcht, einen falschen Sinn der Meinung des Hrn. Dumas unterlegt zu haben, in einige Verlegenheit gesetzt, allein einen Beweis, wie willkürlich Hr. Dumas mit seinen eignen Gesetzen verfährt, findet man auf S. 100. Tom. V. der französischen Ausgabe seines Handbuchs, er sagt darin:

„L'alcool, soumis à l'action oxydante de l'air, se convertit en „acide acétique. L'acide chlorique en l'oxydant, produit le même „effet. En admettant que l'alcool renferme C_2H_5, H_2O , l'oxygène „doit porter son action de préférence sur l'hydrogène carboné, et „s'il enlève H_4 , il les remplace par O_2 . Il en résulte donc $C_2H_3O_4$ „c. a. dire de l'acide acétique hydraté qui se représente par $C_4H_6O_3$ „+ H_2O etc.“ Diese Erklärung ist unrichtig nach seiner Substitutionstheorie, sie ist falsch nach der Erfahrung.

Nehmen wir in der That nach der Regel 2) der Substitutionstheorie des Hrn. Dumas $\frac{1}{4}$ Atome Wasserstoff ohne Ersatz vom Wasser und $\frac{1}{4}$ Atome Wasserstoff vom ölbildenden Gas hinweg und ersetzen letztere durch $2O$:

$C_4H_8 + H_4O_2$
 hinweg $-H_4 - H_4 + 2O$
 so bleibt $C_4H_4 + O_4$, aber dieß ist nicht die Zusammensetzung der Essigsäure.

Ich habe in dem Vorhergehenden mich strenge an die Regeln der Substitutionstheorie gehalten, der Schluß, welcher daraus hervorgeht, streitet entweder direct gegen die Aethertheorie des Hrn. Dumas oder gegen diese Substitutionstheorie; man würde sich alles Urtheils begeben, wollte man ihn als den Ausdruck für den wahren Vorgang anerkennen.

Die Inconsequenz des Hrn. Dumas in der Anwendung seiner eignen Gesetze ist bei der Erklärung der Essigbildung in die Augen fallend. Wenn Weingeist, ein wasserhaltiger Körper, der deshydrogenirenden Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wird, so sollte nach der 2ten Regel der Wasserstoff seines Wassers hinweggenommen, das heißt zu Wasser oxydirt werden. Wenn dieß nicht eine Absurdität ist, so weiß ich nicht, was man so nennen soll. Hr. Dumas hat dieß vollkommen eingesehen, denn in seiner Erklärung (siehe oben) von der Essigbildung ignorirt er seine 2te Regel gänzlich und wird seinen eignen Gesetzen

unserer Untersuchung des Stearins noch die Existenz von sauren Verbindungen ähnlicher Art annehmen, und nach der

untreu, er läßt das Wasser ganz unberührt und nimmt lediglich von dem ölbildenden Gas Wasserstoff. Versinnlichen wir uns nun seine Meinung und ersetzen wir den hinweggenommenen Wasserstoff durch sein Aequivalent Sauerstoff, so haben wir:

Nach dieser seiner eigenen Erklärung wäre die wasserfreie Essigsäure $C_4H_4O_2$. Es gibt keine einzige Thatsache, welche man zur Stütze einer solchen Zusammensetzung der Essigsäure auführen könnte; sie nur deshalb anzunehmen, weil die Theorie des Hrn. Dumas es haben will, hiefse die Grundlage der Wissenschaft untergraben, hiefse die Erfahrung hintenansetzen zu Gunsten schwankender, sich widersprechender Gesetze und ungewisser Theorien.

Man wird in einer gründlicheren Erörterung aller Veränderungen, welche der Weingeist durch die Einwirkung von Sauerstoff, Chlor etc. erleidet, zu dem Schlusse kommen, daß sie der Ansicht des Hrn. Dumas über die Constitution des Aethers durchaus entgegen sind, und wenn eine Theorie wohlbegründeten Thatsachen und allen Erfahrungen widerstreitet, so hat man Gründe genug, sich nach einer besseren umzusehen. Alle diese Veränderungen lassen sich auf eine folgerichtige Weise erklären, wenn man als Ausgangspunkt die Zusammensetzung des Alkohols $C_4H_{10}O + aq$ zu Grunde legt. Nach der Substitutionstheorie des Hrn. Dumas würden in dem Essigbildungsprocesse dem Aether des Alkohols 4 At. Wasserstoff entzogen und durch sein Aequivalent Sauerstoff ersetzt:

Ich habe mit Absicht die Existenz des Aldehyds ausser Acht gelassen, denn damals, als Hr. Dumas die oben angeführten Sätze schrieb, war der Aldehyd noch nicht entdeckt. Ich werde später darauf zurückkommen und vorläufig nur die Erklärung der Bildung des Chlorals nach Hrn. Dumas beleuchten, sie ist ein Hauptgrund gewesen, die zweite Regel seiner Substitutionstheorie aufzustellen. Seite 101 seines Handbuchs sagt Hr. Dumas:

Kenntniß von den Eigenschaften des Oenanthsäureäthers gibt es eine Klasse flüchtiger Oele, in denen der Aether des

„Si l'alcool a pour formule $C_4H_8 + H_2O$ le chlore peut enlever H_2 sans les remplacer, en sorte que l'alcool sera converti en ether acétique $C_4H_6O_2$, ce qui arrive en effet. A partir de ce terme, chaque atome d'hydrogène enlevé sera remplacé par un atome de chlore, et sans nous occuper ici des composés intermédiaires, nous dirons qu'il se forme du chloral $C_4H_2O_2Cl_6$, ou l'on trouve l'exacte application de la règle. C'est l'analyse de ce corps qui a conduit à l'établir.“

Hr. Dumas nimmt an, daß dem Oxyd H_4O_2 leichter sein Wasserstoff entzogen wird, als dem Kohlenwasserstoff C_4H_8 ; ich will dieß ohne weiteres zugeben, obwohl ich weiß, daß man stundenlang Chlorgas durch siedendes Wasser leiten kann, ohne daß Sauerstoffgas frei wird. Es entsteht $C_4H_6O_2$, nach Hrn. Dumas ist dieß Essigäther, *die Formel für den Essigäther ist aber nicht $C_4H_8O_2$, sondern sie ist $C_4H_6O_3 + C_4H_{10}O$ oder $C_4H_8 + aq$, und Hr. Dumas bleibt uns hier die Erklärung von dem Uebergang der Essigsäure, welche 3 At. Sauerstoff enthält, in Chloral schuldig, in dem sich nur 2 At. finden. Ich will aber zugeben, daß die Formel des Essigäthers $C_4H_8O_2$ ist und statt aller leeren Discussionen Hrn. Dumas fragen, warum er zur Darstellung des Chlorals absoluten Weingeist vorschreibt und nicht Essigäther, den man leichter rein und wasserfrei erhalten kann, als Alkohol, und zu dessen Zersetzung man $\frac{4}{10}$ weniger Chlor nöthig hat. Ich will den Grund den Chemikern nicht vorenthalten, *der Essigäther liefert kein Chloral*, und Hr. Dumas weiß dieß so gut wie ich. Es ist unnöthig, mich über die Grundlage dieser Theorie des Hrn. Dumas weiter auszusprechen.*

Ich weiß, daß ein Schein von Ungerechtigkeit auf mich fällt, indem in der Zwischenzeit in der That die Verbindung $C_4H_6O_2$, nämlich der Aldehyd entdeckt worden ist, allein es ist hier nicht meine Absicht gewesen die Bildung des Chlorals zu erklären, sondern die Basis der Theorie des Hrn. Dumas zu entwickeln und die Beweise und Regeln zu beleuchten, die er zur Stütze derselben aufgefunden hat. Sein Gesetz (2te Regel) ist künstlich, für einen besonderen Fall erfunden, unwahr in allen andern Fällen, wie ich sogleich beweisen will, und der Versuch, auf den es gebaut ist, falsch.

Ich will nun die Bildung und Constitution des Aldehyds und

Wallraths und des Glycerin vertreten ist durch gewöhnlichen Schwefeläther.

seinen Uebergang in Essigsäure nach der Aethertheorie, welche ich für die richtigere halte, und nach der Theorie des Hrn. Dumas betrachten. Ich bin gezwungen für meinen Theil, um die Entstehung des Aldehyds und des Chlorals zu erläutern, ebenfalls einige Gesetze aufzustellen, ich erkläre im Voraus, daß ich ganz der Meinungen derjenigen bin, welche diese Gesetze für sehr alt und für sehr überflüssig halten:

- 1) *Wenn ein zusammengesetzter Körper der Einwirkung des Sauerstoffs, Chlors etc. unter gegebenen Umständen ausgesetzt wird, so wird sich derjenige Bestandtheil des Körpers zuerst und vorzugsweise mit Sauerstoff, Chlor etc. verbinden, welcher die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff, Chlor etc. besitzt.*
- 2) *Wenn eine der hierdurch entstehenden neuen Verbindungen, als Ganzes gedacht, Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, so wird, wenn Sauerstoff genug vorhanden ist, der Verbindung beider nichts im Wege stehen.*
- 3) *Wenn in einer partiellen Zersetzung einer Verbindung eines ihrer Elemente vertreten wird durch ein Element eines der darauf einwirkenden Körper, so findet diese Vertretung nach ihren Äquivalenten statt.*

Dem Alkohol, einer Verbindung von $C_4H_{10}O + aq$, wird bei der Einwirkung von Sauerstoff, Chlor etc. das oxydabelste Element der Verbindung, dasjenige, welches zum Chlor die entschiedenste Verwandtschaft besitzt, nämlich 4 At. Wasserstoff entzogen, es bleibt

$$\text{Aldehyd} = C_4H_6O + aq.$$

Nach der Ansicht des Hrn. Dumas ist der Alkohol $C_4H_8 + 2aq$. Nach der Substitutionstheorie entzieht Chlor den beiden Atomen Wasser ($2aq$) 4 Atome Wasserstoff und es bleibt $C_4H_8 + 2O$, nach seiner Erklärung der Essigbildung Seite 275 geht aber diese Verwandlung durch Sauerstoff auf eine andere Weise vor sich, denn der Sauerstoff muß sich vorzugsweise auf das ölbildende Gas werfen, (*doit porter son action de préférence sur l'hydrogène carboné*) werden 4 At. Wasserstoff dieses ölbildenden Gases ersetzt durch 2 At. Sauerstoff, so müßte bleiben $C_4H_4O_2$, *dieses ist aber nicht die Zusammensetzung des Aldehyds*. Da man nun nicht annehmen kann, daß der Wasserstoff des Hydratwassers des Alkohols $H_2O_2 + H_2C_4$ durch Sauerstoff hinweggenommen wird, indem dieser Wasserstoff schon als Wasser vorhanden ist,

Constitution des Zuckers.

Um die Bildung der Kohlensäure und des Weingeistes
bei dem Processe der Gährung in einen bestimmten Zusam-

so schrumpft die ganze Substitutionstheorie zu einer einfachen Erklärung der Bildung des Chlorals zusammen, welcher man mit Unrecht eine gröfsere Ausdehnung gegeben hat. *Die Substitutionstheorie erklärt also die Bildung des Aldehyds durch Einwirkung des Sauerstoffs nicht*; wir wollen nun annehmen, dafs diese Theorie wahr ist für die Zersetzung wasserstoffhaltiger Körper durch Chlor. Der Aldehyd ist darnach $C_4H_3 + O_2$ das Oxyd von öl-bildendem Gas C_4H_3 . Nach der in Deutschland, England und Schweden geltenden Ansicht ist der Aldehyd das Hydrat eines organischen Oxyds C_4H_6O . Ich bitte wohl zu beachten, dafs nach der einen Ansicht 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff in der Form von Wasser darin vorhanden sind, der andere Atom Sauerstoff und die übrigen 6 Atome Wasserstoff in einer andern Form. Nach der Chlorsubstitutionstheorie des Hrn. Dumas enthält der Aldehyd kein Wasser. Wir erklären die Entstehung der Aldehydsäure und Essigsäure, indem wir die Erfahrung interpretiren, welche uns zu sagen scheint, dafs das Oxyd C_4H_6O einen Atom Sauerstoff aufnimmt, um die erstere, und 2 Atome, um die andere zu bilden. Nach Hrn. Dumas müßte die wasserfreie Aldehydsäure $C_4H_6O_3$ und die wasserfreie Essigsäure, so wie ich schon oben entwickelt habe, $C_4H_4O_4$ seyn. Wir wissen aber, dafs diels falsch ist.

Nehmen wir an, der Aldehyd sey $C_4H_6O + aq (H_2O)$, und wenden wir die erste Regel der Substitutionstheorie des Herrn Dumas darauf an, so werden bei der Bildung des Chlorals die 6 Atome Wasserstoff des Aldehyds vertreten durch ihre Aequivalente an Chlor, und die rationelle Form für das Chloral würde darnach seyn $C_4Cl_6O + aq$. Diese Ansicht erklärt auf eine befriedigende Weise, warum 2 At. Wasserstoff in dem Chloral unersetzt bleiben, denn das Wasser erleidet durch Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und bei 130° keine Zersetzung, und diels ist, wie ich glaube, Grund genug, diese beiden Atome Wasserstoff in einer andern Form in dem Chloral anzunehmen, als die übrigen sechs. Die Entstehung des Chloroforms und der Ameisensäure hat nach dieser Formel keine gröfsere Schwierigkeit, als nach einer andern, wenn man nicht, um die Theorie auf die Spitze der Un-

menhang mit der Zusammensetzung des Zuckers zu bringen, hat man angenommen, daß dieser Körper fertig gebildete

wahrscheinlichkeit zu treiben, annehmen will, die Ameisensäure enthalte fertig gebildetes Wasser und Kohlenoxyd.

Ich bin vollkommen überzeugt, daß die Unrichtigkeit der Schlüsse, zu denen die Ansichten und Regeln des Hrn. Dumas führen, von andern Chemikern eben so gut bemerkt und eingesehen worden ist, als von mir; anstatt sich aber der Gefahr auszusetzen, durch einen Machtspruch vernichtet zu werden, hat man es vorgezogen, sie durch ein absolutes Stillschweigen der Vergessenheit zu übergeben; unglücklicherweise ist dieß von Hrn. Dumas für eine unbedingte Anerkennung seiner Grundsätze angesehen worden. Des Beifalls und der Zustimmung der Chemiker sich gewiß glaubend, hat er die Thatsachen, welche ich als seinen Ansichten widersprechend bekanntgemacht habe, keiner Beachtung werth gehalten, er hat keinen dieser Einwürfe unter dem wahren Gesichtspunkte aufgefaßt, und es bequemer und leichter gefunden ihre Richtigkeit in Zweifel zu ziehen, als ihre Unrichtigkeit auf dem Wege des Versuches darzuthun oder ihre Erklärung zu versuchen. Sein ausgezeichnetes Genie, in dem unbegreiflichsten Irrthum befangen, hält sich für berufen eine Theorie zu vertheidigen, auf welche man in einigen Jahren mit dem Lächeln des Mitleidens und einer besseren Ueberzeugung herabsehen wird, in dem ganzen 5ten Band seines Handbuchs wird diese Theorie als triumphirend über alle Feinde und siegreich in allen Angriffen dargestellt. Die Wissenschaft erscheint hiernach nicht der Aufsuchung der Wahrheit geweiht und ihrem Ausspruch huldigend, sie ist die Waffe in der Hand eines Kriegers, welche Wunden schlägt und nicht gegen Wunden schützt. Es war Zeit, die Stärke und Schärfe dieser Waffe einer Probe zu unterwerfen.

Ich will noch eine Frage stellen: Erkennt Hr. Dumas nicht an der Geistesrichtung seiner jungen Landsleute die Reime des Samens, den er ausgestreut hat? Sieht er nicht, daß die geistreichen, umfassenden und schönen Theorien, welche von französischen Chemikern neuerdings über die Constitution organischer und unorganischer Verbindungen aufgestellt wurden, Theorien, denen weiter nichts als die Beweise fehlen, daß sie wahr sind, sieht er nicht, daß dieß Blüthen des nämlichen Baumes sind? Würde ein Chemiker es wagen den Versuch nach der Theorie

Kohlensäure und Aether enthalte, eine Voraussetzung, die sich durch andere Wege der Zerlegung nicht bewahrheiten läßt; man betrachtete diese Ansicht mehr als ein Bild oder eine Form der Darstellung, als wie eine streng nach den

zu modificiren, um Beweise dafür auf fremde Schultern zu laden (Annales de chim. et de phys. LXL p. 144), wenn er nicht dazu das Beispiel gegeben hatte!?

Wir leben in der Entwicklungsperiode der organischen Chemie und müssen darauf gefaßt seyn die geduldeten Begriffe und Vorstellungen jeden Augenblick mit besseren zu vertauschen. Ich appellire, wie er gethan hat, an die Geschichte der Wissenschaft, sie ist für leichtfertig aufgestellte Gesetze eine strenge Richterin.

Es ist vorläufig befriedigend zu sehen, daß unsere Ansicht, wenn auch nicht bald, doch um so gewisser, in Frankreich Eingang finden wird. In einer schönen Arbeit des Hrn. Laurent, eines Schülers des Hrn. Dumas, gibt derselbe für den Aldehyd die Formel $C_4H_6O + aq$, er erkennt also die Existenz von organischen Oxyden an, fähig mit Wasser Hydrate zu bilden, mehr kann man im gegenwärtigen Augenblicke nicht verlangen.

In der Hydromargarinsäure haben wir ein zweites Beispiel für die Existenz dieser Verbindungen, es ist eine Art Weinsäure, worin die Oxyde, die wir Aether oder Glycerin nennen, durch das Oxyd des Wasserstoffs, obwohl in einem andern Verhältniß, vertreten sind.

Ich habe mich noch darüber auszusprechen, warum ich diese Beleuchtung der Ansichten des Hrn. Dumas in einer Anmerkung gegeben und sie nicht zum Gegenstande einer ausführlichen Abhandlung gemacht habe, der Grund ist der, weil ich das Ueberschlagen und die Ignorirung einer Anmerkung für diejenigen für bequemer halte, die an den Fortschritten der Wissenschaft keinen Antheil nehmen; man verzeiht einem Gelehrten die Unbekanntschaft mit einer Abhandlung nicht, wenn sie gedruckt erschienen, allein jedermann ist nachsichtig mit uns, wenn uns eine Anmerkung entgeht.

Ich habe noch zu erklären, daß das Vorhergehende nach der Abreise meines Freundes, Hrn. Pelouze, geschrieben ist und zwar ohne daß er die geringste Kenntniß von meinem Vorhaben hatte, und ich weiß durchaus nicht, ob er meine Ansichten theilt; vernünftigerweise wird man mich allein und nicht ihn dafür verantwortlich machen.

Justus Liebig.

gewöhnlichen Gesetzen zu begründende Thatsache. Wir wissen, daß die Producte der Zersetzung eines Körpers wechseln je nach den Materien, die wir darauf einwirken ließen, und daß wir, ohne Fehler zu begehen, von dem Product einer einzigen Zersetzung *allein* keinen Rückschluß auf die wahre Constitution des Körpers wagen dürfen. Wir verbinden Ammoniak mit Cyansäurehydrat und erhalten ein Ammoniaksalz, welches bei einer geringen Temperaturerhöhung in einen andern Körper, in Harnstoff übergeht, in welchem das Ammoniak aufgehört hat eine Salzbasis zu seyn. Durch verschiedene Processe stellen wir daraus Cyansäure, Cyanursäure und Kohlensäure dar, keine von diesen Säuren ist fertig darin gebildet, aber für jedes einzelne Product können wir uns Elemente des Harnstoffs, in einer andern Ordnung zusammengefügt, denken, und diese verschiedenen Formen sind nothwendig, wenn wir uns von dem Vorgang der Zersetzung Rechenschaft geben wollen.

So erklärt uns die Theorie des Benzoyls die Bildung und Entstehung der Benzoesäure aus dem Bittermandelöl, und von den Zersetzungsproducten der Benzoesäure ausgehend, hat ein ausgezeichnete Chemiker diese Säure als eine wahre Verbindung von Benzol (Benzin) mit Kohlensäure angenommen.

Auf eine ähnliche Art wird man die Constitution des Zuckers, als reinen Kohlensäureäther, für wahr für eine gewisse Zersetzungsweise gelten lassen dürfen, allein für unbefriedigend für eine andere.

Diese Bemerkungen sind durch folgenden Versuch hervorgerufen worden.

Wenn man eine Auflösung von übermangansaurem Kali in verdünnte Zuckerauflösung gießt, so verschwindet der Zucker vollständig und man erhält eine Auflösung von neutralem kleeurem Kali. Diese Zersetzung findet Statt, ohne daß sich ein gasförmiger Körper entwickelt, und ohne daß

man neben dem klee-sauren Salze ein anderes Zersetzungs-product bemerkt; nimmt man mehr von dem übermangansaur-sauren Salze, als nöthig ist, um den Zucker verschwinden zu machen, so wirkt es zerlegend auf das gebildete klee-saure Salz und dieses geht in kohlensaures Kali über, bei diesem Zeitpunkte nimmt die Flüssigkeit eine alkalische Reaction an. 1 At. wasserfreier Zucker $C_6H_{10}O_5$ zerlegt sich mit 3 At. übermangansau-rem Kali in 3 Atome neutrales klee-saures Kali und in 6 At. Manganhyp-eroxyhydrat.

Dieser schöne Versuch ist zuerst von den Herren Gre-gory und Demergay angestellt worden, wir haben ihn für wichtig genug gehalten, um ihn durch eine Wiederholung zu bestätigen und die Aufmerksamkeit auf diesen neuen Weg der Oxydation zu lenken, welcher durch die Mitwirkung der vorhandenen Base zur Hervorbringung einer Menge von neuen und interessanten Verbindungen Veranlassung geben dürfte. Mannazucker verhält sich gegen übermangansau-rem Kali wie gewöhnlicher Zucker, nur dafs hierbei neben der Klee-säure noch eine andere Säure gebildet wird, Alkohol bildet unter denselben Umständen Essigsäure, wahrscheinlich auch Aldo-hydsäure, Ameisensäure und Klee-säure.

Mannit.

Unter dem Namen Schwammzucker hat man seither in der Chemie eine besondere Zuckerart unterschieden, deren Zusammensetzung unbekannt ist; dem Rohr- und Trauben-zucker in seinen Eigenschaften sehr unähnlich, wurde er nichtsdestoweniger in eine Klasse mit beiden gestellt, indem man ihn nach Braconnot der geistigen Gährung fähig hält. Man hat die Zusammensetzung des Rohr- und Traubenzuckers in eine bestimmte und nachweisbare Beziehung zu den Pro-ducten gebracht, welche sie durch die Gährung liefern, und es mußte im hohen Grade von Interesse seyn zu erfahren,

ob die Zusammensetzung des Schwammzuckers in einer ähnlichen Form ausgedrückt werden kann. Diese Betrachtung hat uns bewogen, Schwammzucker von verschiedenen Pflanzen der Analyse zu unterwerfen.

Von dem Zucker, welcher zu unsern Versuchen diente, war die eine Probe von Hrn. Blanchet in Vevay aus *Cantharellus esculentus*, die andere aus *Clavellaria coralloides* dargestellt worden. In den ersten Krystallisationen erhielt man beide in durchsichtigen harten 4seitigen Säulen, allein bei fortgesetzter Reinigung gaben die nämlichen Krystalle feine seidenglänzende Nadeln, deren Verhalten auf das Genaueste mit dem des Mannazuckers übereinstimmte, mit Hefe in Berührung gebracht und einer Temperatur von 15—18° ausgesetzt, bemerkte man nicht die geringste Veränderung in dem Zustand der Auflösung und zuletzt bewies die Elementaranalyse auf entscheidende Weise, daß Schwammzucker und Mannit identische Materien sind.

I. 0,3474 Grm. Zucker aus *Cantharellus esculentus* lieferten 0,243 Wasser und 0,497 Kohlensäure.

II. 0,400 Grm. Zucker aus *Clavellaria coralloides* lieferten 0,276 Wasser und 0,574 Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	39,5579	39,782
Wasserstoff	7,7720	7,732
Sauerstoff	52,7701	52,486.

Diese Verhältnisse entsprechen genau folgender theoretischen Zusammensetzung:

		in 100 Thl.
6 At. Kohlenstoff	458,622	40,0228
14 » Wasserstoff	87,357	7,7378
6 » Sauerstoff	600,000	52,4324
	<hr/>	
	1145,979	100.

Man wird bemerken, daß diese Formel die nämliche wie die des Mannazuckers ist.

Dr. Wiggers hat in dem Mutterkorn eine krystallinische Materie gefunden, welche er für eine eigenthümliche Zuckerart hält; nach der Beschreibung dieser Krystalle und ihrer Aehnlichkeit mit den vorhergehenden schien es uns sehr wahrscheinlich zu seyn, daß auch dieser Körper nichts anders ist als Mannit, und diese Meinung findet noch darin eine Stütze, daß Hr. Wiggers in seiner ganzen Untersuchung Beweise genug liefert, daß das Mutterkorn mit aller Wahrscheinlichkeit zu den Schwämmen gerechnet werden muß.

Der analysirte Zucker des Mutterkorns war von Hrn. Wiggers selbst dargestellt worden, er war übrigens weit entfernt so rein zu seyn, wie eine Materie seyn muß, aus deren Elementaranalyse man mit einiger Sicherheit auf ihre Zusammensetzung schließen will, die Krystalle waren gelb, man bemerkte eine anhängende braune Materie, eine weitere Reinigung derselben erlaubte jedoch die geringe Menge, über die wir verfügen konnten, nicht.

Wir besaßen im Ganzen 0,2595 Grm. und diese lieferten 0,159 Wasser und 0,360 Kohlensäure, entsprechend in 100 Theilen:

Kohlenstoff 38,3487

Wasserstoff 7,8079

Sauerstoff 53,8434.

Hr. Braconnot würde der Wissenschaft einen wahren Dienst leisten, wenn er, durch die eben beschriebenen Resultate veranlaßt, sich geneigt finden wollte, die Gährungsfähigkeit der von ihm beschriebenen Materie einer neuen und strengen Prüfung zu unterwerfen; für so gewiß wir es auch halten, daß die von uns untersuchten Körper identisch mit dem Mannit sind, so wenig können wir damit seine Erfahrung vereinigen; wir halten es für wahrscheinlich, daß die von

ihm beobachtete Gährung von einer gewissen Menge Schleimzucker herrührte, mit welcher der Mannit verunreinigt war.

Man hat, wie es uns scheint, dem Auftreten und Vorkommen des Mannits bis jetzt die Aufmerksamkeit noch nicht geschenkt, welche dieser Körper verdient, sein Vorhandenseyn in einer grossen Menge von Vegetabilien und, wir wagen es auszusprechen, seine Erzeugung in dem Proceß der sogenannten schleimigen Gährung deutet auf eine nicht unwichtige Rolle in der Vegetation und in dem Kreislauf der Zersetzungen organischer Materien. Man weiß, daß in dem Saft der Runkelrüben, in welchem ausser krystallisirbarem Zucker nur höchst unbedeutende Mengen fremder Materien enthalten sind, während dem Acte der schleimigen Gährung aller Zucker verschwindet, ohne daß man hierbei Weingeist erhält, an der Stelle dieses Products findet sich aber eine reichliche Quantität Milchsäure, und man erhält eine große Menge Mannit, von welchem vor dieser Zersetzung keine Spur aufzufinden ist. Wir beschäftigen uns mit einer genauen Untersuchung dieser merkwürdigen Veränderungen und glauben, daß die Kenntniß aller Producte eine klare Entwicklung ihrer Bildungsweise erlauben wird. *)

Essiggeist.

Eine Erklärung der Entstehung des Holzgeistes bei der trockenen Destillation des Holzes ist bis diesen Augenblick

*) Wir erfahren durch Hrn. Demargay, daß Hr. Malaguti schon seit längerer Zeit ebenfalls gefunden hat, daß der Schwammzucker die nämliche Zusammensetzung habe, wie der Mannit, und in allen seinen Eigenschaften identisch mit ihm sey. Diese Bestätigung unserer Versuche ist uns zu wichtig, als daß wir nicht den Wunsch aussprechen sollten, daß Hr. Malaguti seine Versuche den Chemikern vorlegen möchte.

noch nicht versucht worden; Niemand wird läugnen, daß die Nachweisung der Materie, als deren Zersetzungsproduct diese merkwürdige Substanz auftritt, als eine wichtige Entdeckung betrachtet werden muß. Wir haben es für möglich gehalten, daß der Holzgeist aus der Essigsäure hervorgehen könne; nimmt man in der That von 1 At. Essigsäurehydrat $C_4 H_8 O_4$ 2 Atome Kohlenoxyd hinweg $C_2 O_2$, so bleibt die Zusammensetzung des Holzgeistes (Methylenoxydhydrat) $C_2 H_6 O_2 = C_2 H_6 O + aq$, wir wissen nun, daß in einem gewissen Zeitpunkte der Destillation des Holzes die Dämpfe von wasserhaltiger Essigsäure durch glühende Kohlen streichen, und durch Anstellung eines Versuches ganz unter denselben Bedingungen konnte sehr bald entschieden werden, wie weit unsere Vermuthung gegründet war.

Wir füllten eine Porcellanröhre mit Holzkohle an, setzten sie in Verbindung mit einem Verdichtungsapparate und einer Retorte, welche zur Hälfte mit starker Essigsäure angefüllt war. Nachdem die Röhre, durch Umgebung mit glühenden Kohlen, in eine schwache Glühhitze gekommen war, brachten wir die Essigsäure zum Sieden und ließen ihre Dämpfe langsam durch die Röhre streichen. Wir bemerkten sogleich, daß die Essigsäure vollkommen zersetzt wurde, es verdichtete sich in dem Kühlapparat eine große Menge einer brennbaren Flüssigkeit, unter Entwicklung von brennbaren Gasarten. Wir unterwarfen die Flüssigkeit der Destillation, um sie von etwas beigemischter Essigsäure zu befreien, und brachten das Rectificat mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammen; sie theilte sich nach einiger Zeit in zwei Schichten, in eine leichte, welche obenauf schwamm, und in eine schwere dickflüssige, welche den unteren Theil des Gefäßes einnahm. Die obere Schicht war reiner Essiggeist, und die untere theilte sich beim Erwärmen wieder in zwei Schichten, wovon die leichtere ebenfalls nichts als Essiggeist war; bei dieser zweiten

Trennung mußte, wenn bei dieser Zersetzung überhaupt Holzgeist gebildet wurde, die schwere Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorcalcium in Holzgeist seyn, man trennte sie vermittelst einer Pipette von der leichteren und unterwarf sie für sich der Destillation. Man bekam aber auch hierbei nichts als Essiggeist, d. h. es ging eine Flüssigkeit über, welche, mit Chlorcalcium in Berührung, sich stets in zwei Schichten trennte; man war nicht im Stande auch nur die kleinste Spur einer andern brennbaren Flüssigkeit als Essiggeist hieraus abzuscheiden.

Obwohl sich nun aus den beschriebenen Versuchen ergibt, daß die Bildung des Holzgeistes nicht auf der Zersetzung der Essigsäure, sondern auf der einer andern Materie beruhen muß, so haben wir ihre Bekanntmachung doch nicht für ganz nutzlos gehalten, schwerlich möchte man ein einfacheres und bequemerer Verfahren finden können, um sich Essiggeist sehr rein mit einem sehr einfachen Apparate und in jeder beliebigen Menge zu verschaffen; anstatt einer Porcellanröhre wählt man mit demselben Erfolg einen Flintenlauf, nur muß man bei diesem die Temperatur nie bis zum sichtbaren Glühen steigern, weil in diesem Fall die Essigsäure gänzlich zerlegt wird und man weiter nichts wie brennbare Gase erhält.

Die Erklärung der Bildung des Holzgeistes wird durch eine Entdeckung des Hrn. Scamlan in Dublin zu einem noch interessanteren Problem, er hat einen neuen Holzgeist gefunden, flüchtiger und sehr verschieden in seinen Eigenschaften von dem gewöhnlichen. Hr. Professor Kane hat in dem chemischen Laboratorium in Gießen diesen neuen Holzgeist einigen Versuchen unterworfen, woraus sich ergab, daß er größtentheils aus Aldehyd bestand. Leitet man Ammoniakgas hinein und läßt ihn langsam an der Luft verdampfen, so erhält man eine Menge regelmäßiger durchsichtiger Krystalle

von Aldehydammoniak, mit Silberoxyd und Kali gibt er die bekannten Reactionen. Der Aldehyd ist mit einer andern Flüssigkeit gemengt, welche Hr. Kane für identisch mit dem Holzgeist hält, welchen einer von uns früher analysirt hat.

Das rohe Destillat des Holzes enthält also drei brennbare Producte:

Man kann sich kaum der Meinung erwehren, daß diese vier Körper in einer wechselscitigen Beziehung stehen.

Benzoesaurer Benzoylwasserstoff.

Einer von uns hat vor einiger Zeit die Analyse einer neuen krystallinischen Materie bekannt gemacht, welche in großer Menge durch die Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Bittermandelöl gebildet wird. Herr Dr. Winkler hat nach dem nämlichen Verfahren aus dem Oel des Kirschchlorbeers eine krystallinische Substanz in seidenartigen feinen Nadeln erhalten, wir waren begierig zu erfahren, ob dieser Körper mit dem aus dem Bittermandelöl gewonnenen identisch sey und wir haben ihn zu diesem Zwecke einer Analyse unterworfen.

0,2775 lieferten 0,141 Wasser und 0,766 Kohlensäure, entsprechend in 100 Theilen:

Kohlenstoff 76,3266

Wasserstoff 5,6415

Sauerstoff 18,0319.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{42} H_{26} O_3$ oder einer Verbindung von 2 At. Benzoylwasserstoff mit 1 At. krystal-

lisirter Benzoesäure nicht ganz genau, allein die Differenz in dem Kohlenstoffgehalt ist nicht groß genug, als daß man sich in Stand gesetzt säbe eine andere Formel zu entwickeln. Man sollte nämlich 75,8 Kohlenstoff erhalten, man hat also 0,5 Proc. Kohlenstoff zuviel. Enthielt dieser Körper wasserfreie Benzoesäure, so müßte man 77,7 Proc. Kohlenstoff erhalten. Es ist demnach wahrscheinlich, daß dieser Körper nicht ganz rein gewesen ist.

Untersuchungen über die Natur des Aethals; von *Dumas* und *Peligot*.

(Auszug einer am 25. April 1836 der Acad. royale des Sciences vorgelesenen Abhandlung.)

Die Untersuchungen von Chevreul über den Wallrath und die Producte der Verseifung haben gezeigt, daß während dieser Proceß vor sich geht, ein Körper von neutraler Natur sich abscheidet, welchen er mit dem Namen *Aethal* bezeichnete. Die Zusammensetzung dieses Körpers schien ihm der Art zu seyn, daß man sie als einen doppelt Kohlenwasserstoff und Wasser betrachten kann, wie Aether und Alkohol, worauf er auch die Benennung Aethal bezog, welche aus den ersten Sylben dieser beiden Körper gebildet ist.

Bei Untersuchung der Vorgänge bei der Erzeugung des Aethals und durch die Annahme, daß dessen Bildung der des Alkohols entspräche, wenn man einen Aether durch Alkalien zersetzt, wurden wir dahin geführt, die Existenz eines Wasserstoffcarbürs zu muthmaßen, welches mit doppelt Kohlenwasserstoff und Methylen isomer, allein durch die Art der Verdichtung seiner Elemente von diesen beiden Körpern ganz verschieden ist.