was ich zuvor nach einer genauen Untersuchung dieser Säure geäußert hatte, dass sie meinen Versuchen zufolge die Quecksilbersalze mit Aufbrausen *réduire*, und dass diese Eigenschaft, so wie das Aussehen und die *Eigenthümlichkeiten* ihrer Salze zeigen, sie sei ihrer Natur nach der Lampensäure ganz analog. Mit andern Worten: sie ist Ameisensäure, vermischt mit ein wenig Essigsäure.

Bei meiner Untersuchung derselben, so wie bei der der Lampensäure, wurde ich früherhin veranlasst, die Menge der in ihr enthaltenen Essigsäure zu hoch anzuschlagen, weil ich annahm, das bei ihrer Erhitzung mit Quecksilberoxyd abgesetzte Salz sei essigsäures Quecksilberoxyd, während ich jetzt nur geringen Zweifel dagegen hege, dass es wirklich grossentheils ameisensaures Quecksilber ist. Da es aus dieser Säure bloß in geringer Menge erzeugt wird, so wird es gewöhnlich in einem sehr verdünnten Zustande untersucht, und deswegen entgeht das Erscheinen des Aufbrausens bei der Erhitzung mit den Quecksilbersalzen der Beobachtung.

II.

Ueber die Verschiedenheit der mittelst meines Aethersäure-Apparates aus Alkohol, Schwefeläther u. s. w. gewonnenen Flüssigkeiten.

Von

Dr. R. BÖTTGER. *)

Dass schon lange vor Daniell, bereits in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, die von einigen Chemikern mit dem Namen Lampensäure, von andern Aethersäure oder Aldehydsäure bezeichnete Flüssigkeit entdeckt, aber nicht weiter beachtet wurde, geht unstreitig aus einer Mittheilung J. G. Jugel's hervor, die ich der Merkwürdigkeit wegen hier wörtlich anführen will. **) „Ich liess mir einen hohen kupfernen Kolben machen, welcher unten frei auf dem Tische stehen konnte, als ein Krug oder ander Gefäss. Wo die Weite des Kolbens

*) Aus dessen Beiträgen zur Phys. und Chemie.

**) Vergl. J. G. Jugel's freientdeckte Experimentalchemie. Band I. pag. 92. Leipzig 1766.

ausging, liess ich in einem runden Zirkel sechs bis acht Löcher, als die Erbsen gross, einmachen, damit der Spiritus Luft zu brennen hatte und ich auch durch diese Löcher den Spiritum vini anzünden konnte, oben darauf hatte ich auch einen kupfernen Kolben mit einem langen Schnabel (kostete zusammen fünf Reichsthaler); nun liess ich mein Instrument auf dem Tische stehen (denn es ist am aller bequemsten solches in der Stube zu bereiten), dann legte ich einen oben engen doch sehr grossen gläsernen Recipienten vor, wohl verlutiret, und denselben in ein Scheffgen kaltes Wasser, beschlug auch gleich den Recipienten mit einem nassen Tuche, und zündete dann also meinen Spiritum vini an mit einem Wachlichtlein durch die Löcher; wenn der Spiritus dann ausgebrannt ist, so giesst man von oben mehr hinein und verfährt damit wie zuvor, so erhält man einen sehr zarten und flüchtigen Geist, dem an Flüchtigkeit nichts zu vergleichen ist. Wenn man einen Tropfen davon auf die Erde will fallen lassen, so verschwindet derselbe ehe er nieder kömmt. — Bei dieser Arbeit wurde ich gewahr (fährt Jugel fort), dass drei Personen dazu benüthigt sind, als zwei, die den Helm mit einem nassen Tuche sogleich bedecken und festhalten, und eine Person, so mit Abkühlung des Recipienten zu thun hat. Denn es ist eine wunderliche Arbeit, und wer dieselbe das erstemal vornimmt, dem wird wohl angst und bange dabei werden, denn es fängt, sobald der Spiritus vini brennt, im Kolben entsetzlich an zu trommeln und giebt solche Stösse, dass fast der Kolben nicht zu erhalten ist, und zu gleicher Zeit wird der Kolben und Helm sammt dem Recipienten so heiss, dass sich dieses zuvor niemand vorstellen mag, daher ich versichern kann, dass zu keiner Destillation mehrere Aufmerksamkeit erfordert wird, als eben zu dieser sonderbaren Verrichtung, darum ich solches einem jeden zur Nachricht mit andeuten wollen.“ — Aus dieser einfachen, drolligen und mitunter auch wohl etwas übertriebenen Erzählung scheint doch so viel hervorzugehen, dass Jugel's durch unvollkommene Verbrennung des Alkohols unter Mitwirkung einer glühenden oder erhitzten Metallfläche entstandene Flüssigkeit an die durch glühenden Platinschwamm aus Alkohol und Aether hervorgehende Flüssigkeit, die wie die Jugel'sche Flüssigkeit gewiss nicht ganz aldehydfrei sein dürfte,

erinnert. Doch ich will nun zu der nähern Beschreibung der aus absolutem Alkohol, aus Schwefeläther, Salpeteräther und Essigäther mittelst meines Aethersäure-Apparats gewonnenen Flüssigkeiten übergehen und, der Kürze wegen, die aus Schwefeläther gewonnene Schwefeläthersäure, die aus Salpeteräther erhaltene Salpeteräthersäure und die aus Essigäther resultirende Essigäthersäure nennen.

A. Die aus absolutem Alkohol mittelst des Aethersäure-Apparats gewonnene Flüssigkeit.

Der von mir angewandte Alkohol hatte ein specifisches Gewicht von $= 0,793$ und die daraus gewonnene Flüssigkeit $= 0,984$. Sie war wasserhell, roch nicht unangenehm, ihr Geruch erinnerte einigermaassen an überaus schwachen Weingeist, sie reagirte und schmeckte weder sauer noch alkalisch. Mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit hindurch gekocht, färbte sich die Flüssigkeit nicht im Mindesten. Silberoxydnitrat brachte in der Flüssigkeit, selbst wenn sie damit gekocht wurde, keine Trübung oder Färbung hervor. Quecksilberoxyd mit ihr gekocht und das Filtrat auf Schwefelwasserstoff-Ammoniak geprüft, verhielt sich indifferent. Mit Chlorgoldsolution in der Hitze behandelt, fand keine Reduction des Goldes statt. Sie liess sich nicht entzünden, selbst wenn sie zuvor stark erhitzt und ihr dann ein brennender Fidibus genähert wurde. Sie bestand grösstentheils aus Wasser, in dem eine Spur Weingeist gelöst war; denn versetzte ich sie mit einem Ueberschuss von trockenem kohlensaurem Kali, so bildete sich oben auf eine geringe Schicht Weingeist, der sich sehr leicht mit einem genäherten Fidibus anzünden liess. Da sie überdiess mit keiner Base irgend eine salzähnliche Verbindung einzugehen vermag, so verdient sie auch den ihr bis jetzt beigelegten Namen einer Säure keineswegs. Ein ganz anderes Resultat würde man aber erhalten, wenn man sich zur unvollkommenen Verbrennung oder Oxydierung, statt des Platinasbestlämpchens oder des Platinschwammes, des Platinschwärzes bedienen wollte; hier tritt, wie schon längst auch bereits von Andern bemerkt wurde, eine wirkliche Säuerung ein, jedoch ist das saure Product wiederum ganz anderer Art als das, welches man mittelst meines Aethersäure-Apparats aus Schwefeläther, Essigäther und Salpeteräther erhält, was sich, ohne seine Zuflucht zu Rea-

gentien nehmen zu müssen, schon aus dem Geruche ganz deutlich zu erkennen giebt.

B. Schwefeläthersäure.

Die aus Schwefeläther von $= 0,7251$ spec. Gew. gewonnene Flüssigkeit zeigt ein spec. Gew. von $= 1,027$. *) Sie erscheint wasserhell, reagirt stark sauer, besitzt einen äusserst stechenden Geruch, greift, besonders etwas erwärmt, die Geruchsnerven und die Augen heftig an. Silberoxydnitrat und Chlorgoldsolution bewirken darin keine Trübung, einige Zeit jedoch damit gekocht, wird sowohl Silber als Gold metallisch reducirt; nimmt man das Sieden in einem Probirgläschen vor, so erscheint, besonders bei der Behandlung mit Chlorgold, die ganze Innenseite des Gläschens mit einer blanken Metalldecke belegt. Mit Chlorplatinlösung gekocht, bemerkt man nur an wenigen Stellen der Innenseite des Gläschens eine Reduction des Platins, die aber fast augenblicklich eintritt, wenn man gleichzeitig beim Erhitzen einige wenige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzufügt, alles Platin wird dann in Gestalt von Platinschwarz ausgeschieden. Quecksilberoxyd wird von der Schwefeläthersäure in der Hitze vollständig aufgelöst und, falls das Oxyd im Ueberschuss angewandt wurde, in einen schneeweissen dickflöckigen Körper verwandelt, der mit dem essigsauren Quecksilberoxydul dem Aeussern nach viel Aehnlichkeit hat. Bei mittlerer Temperatur mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzt, wird die Schwefeläthersäure weder getrübt noch gefärbt, erhitzt man aber das Gemisch, so färbt es sich dunkelgelb, ohne dass eine wirkliche Verkohlung eintritt. Die beim Erhitzen mit Schwefelsäure entweichenden Dämpfe riechen höchst penetrant, erinnern stark an concentrirte Ameisensäure und greifen die Geruchsnerven und die Augen heftig an. Kocht man die Säure mit Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich viel Calomel von schneeweisser Farbe und eine Spur metallischen Quecksilbers aus, giesst man hierauf etwas Jodkaliumlösung hinzu, so entsteht Quecksilberjodid, das durch einen grössern Zusatz von Jodkalium wiederum zu einer klaren Flüssigkeit von schön gelber Farbe aufgelöst wird, was, wie wir

*) Daniell's Flüssigkeit hatte ein spec. Gew. von $= 1,015$.

sogleich sehen werden, bei einer ähnlichen Behandlung der Salpeteräthersäure nicht eintritt. Einfach und doppelt kohlensaures Natron wird durch die Säure unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure zerlegt.

C. Salpeteräthersäure.

Der zu meinen Versuchen angewandte Salpeteräther war frisch bereitet worden, mit verdünnter Kalilauge geschüttelt und über Chlorcalcium rectificirt. Er war völlig säurefrei und hatte bei $+ 17^{\circ}$ R. ein specifisches Gewicht von $\approx 0,877$, bezogen auf Wasser von der grössten Dichtigkeit. Bei Darstellung der Salpeteräthersäure aus dem Salpeteräther gebrauche man ja die Vorsicht, den verplattinten Asbestdocht nicht zu sehr auszuspreizen, indem sich der Salpeteräther ungemein leicht an den rothglühenden Asbestfäden flammend entzündet, was übrigens bei den andern Aetherarten nicht so leicht der Fall ist. Die Salpeteräthersäure erscheint wasserhell, riecht ähnlich der Schwefeläthersäure, erinnert jedoch noch an den Geruch von Salpeteräther. Bei Gewinnung derselben sieht man gewöhnlich an den Innenwänden des gläsernen Helms eine geringe Menge einer gelblich-weiss aussehenden harzähnlichen Masse entstehen; die auch bereits von Daniell wahrgenommen wurde. Die Salpeteräthersäure reagirt stark sauer. Mit concentrirter Schwefelsäure zu gleichen Theilen versetzt und erhitzt, nimmt sie eine blassgelbliche, nicht so dunkle Farbe, wie diess unter denselben Umständen bei der Schwefeläthersäure der Fall ist, an. Mit Chlorgoldsolution in einem Probirgläschen gekocht, überzieht sich die Innenseite des Gläschens nicht mit einer Goldhaut, alles Gold wird jedoch im höchst fein zertheilten Zustande metallisch ausgeschieden. Mit wässriger Chlorplatinlösung gekocht, findet keine Reduction des Platins statt; setzt man aber einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu und fährt fort das Gemenge zu erhitzen, so scheidet sich etwas Platinsalmiak aus, ohne dass jedoch, selbst nach lange anhaltendem Sieden, Platin reducirt würde. Mit Quecksilberoxyd anhaltend gekocht, wird der grösste Theil des Oxyds zu metallischem Quecksilber, welches sich zum Theil in Gestalt eines zarten grauen Häutchens auf der Oberfläche der Flüssigkeit, zum Theil in Gestalt grauer, überaus fein zertheilter Kü-

gelchen zu erkennen giebt, reducirt, ein anderer Theil des Oxyds wird aber zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher durch Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak Schwefelquecksilber, von Jodkaliumlösung einfach Jodquecksilber von schön gelber Farbe abgeschieden wird. Wir finden sonach bei dieser Säure ein ganz anderes Verhalten als bei der Schwefeläthersäure. Mit Silberoxydnitratlösung gekocht, wird alles Silber metallisch ausgeschieden. Dieselbe Behandlung mit Quecksilberchloridlösung bewirkt eine Ausscheidung von sehr viel Quecksilberchlorür und etwas metallischem Quecksilber; schüttet man, nachdem diese Ausscheidung erfolgt, zu der warmen Flüssigkeit Jodkaliumlösung, so entsteht rothes Jodquecksilber, welches durch einen grössern Zusatz von Jodkalium wiederum aufgelöst wird, aber nicht zu einer gelben, sondern zu einer farblosen Flüssigkeit. Obwohl, wie oben angeführt wurde, die Salpeteräthersäure stark sauer reagirt, so bewirkt doch ein Zusatz von kohlensaurer, ja selbst von doppeltkohlensaurer Natronlösung nicht das mindeste Aufbrausen, kein Entweichen von Kohlensäure, auch nicht, wenn man das Gemisch ganz schwach erwärmt.

D. Essigäthersäure.

Sie ward aus säurefreiem Essigäther, der ein spezifisches Gewicht von 0,876 zeigte, gewonnen. Ihr spezifisches Gewicht = 0,992, sie erscheint wasserhell, riecht nicht unangenehm und durchaus nicht so penetrant wie die zwei vorerwähnten Säuren, ihr Geruch erinnert stark an Essigäther, sie rüthet das Lackmuspapier, bleibt beim Kochen mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure vollkommen wasserhell, bewirkt in der Siedhitze keine Ausscheidung von Gold aus einer Chlorgoldsolution und verhält sich indifferent gegen Kalkwasser und essigsaures Bleioxyd. Mit Platinchloridlösung anhaltend gekocht, findet keine Reduction des Platins statt, ja, fügt man zu der noch heissen Flüssigkeit einige Tropfen oder einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit, so erzeugt sich in beiden Fällen nicht einmal ein gelber Niederschlag von Platinsalmiak, wie diess doch bei gleicher Behandlung mit der Salpeteräthersäure der Fall ist. Mit Quecksilberoxyd gekocht, findet nicht eine Spur von Reduction statt, aus der abfiltrirten

Flüssigkeit wird jedoch durch Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak Schwefelquecksilber gefällt. Durch salpetersaure Silberoxydlösung entsteht in der Säure augenblicklich eine starke weisse Trübung und nach einiger Zeit ein graulich-weißer flockiger Niederschlag, der noch schneller hervortritt, wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt. Dieser Niederschlag wird von Ammoniakflüssigkeit leicht aufgelöst. Kocht man die Säure mit Quecksilberchloridlösung, so wird weder Calomel noch metallisches Quecksilber ausgeschieden, die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Beim Vermischen mit doppeltkohlensaurem Natron bewirkt die Säure kein Entweichen der Kohlensäure, selbst wenn man das Gemenge schwach erwärmt.

Schon aus diesen wenigen Versuchen lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit eine gänzliche Verschiedenheit der sogenannten Aethersäuren erschliessen, ich werde jedoch, um hierin Gewissheit zu erlangen, späterhin erst noch vergleichende Versuche mit den aus diesen Säuren gewonnenen Salzen anstellen und die Resultate demnächst mitzutheilen nicht verfehlen.