VII. *Ueber die Einwirkung des Kaliums (und Natriums) auf einige Acthyloxydsalze;*
von Carl Löwig und Sal. Weidmann.

Die Existenz der organischen Radicale ist in neuester Zeit durch die Hypothese der organischen Wasserstoffsäuren, und mehr noch durch die der Typen in Zweifel gestellt worden. Ein Haupteinwurf, der sich gegen das Bestehen organischer Radicale machen läßt, besteht darin, daß nur wenige derselben für sich bekannt sind, und daß die Verbindungen derselben mit mehreren Atomen Sauerstoff nicht in niedrigere Verbindungsstufen durch reducirende Stoffe zurückgeführt werden können; dieß gilt besonders für die organischen Säuren. Es versteht sich von selbst, daß die Hypothese der Typen die der Wasserstoffsäure umstößt; denn beide können unmöglich neben einander bestehen. Die Annahme von mehratomigen Wasserstoffsäuren läßt sich noch, obgleich nur gezwungen, mit der von organischen Radicalen vereinigen, sie setzt aber eine solche Unzahl von hypothetischen Stoffen voraus, daß sie schon deshalb, vorausgesetzt daß sie, wie es in der That der Fall ist, die Erscheinungen wenigstens nicht besser zu erklären vermag als die Oxydtheorie, verworfen werden sollte. Auch ist kein Grund vorhanden, bei den Hydraten der Säuren eine andere innere Constitution vorauszusetzen, wie bei den Hydraten der Basen; beide Klassen von Verbindungen gehen so in einander über, daß unmöglich eine Gränze zwischen beiden gezogen werden kann. Ist demnach Schwefelsäurehydrat aus $(\text{SO}_4) + \text{H}_2$ zusammengesetzt, so besteht auch das Kalihydrat aus $\text{KO}_2 + \text{H}_2$; oder, da im Hydrate der Säure die negativen 'Elemente' das zusammengesetzte Radical bilden, so kann auch angenommen

werden, daß in den Hydraten der Basen die positiven das Radical hervorbringen. Das Kalihydrat besteht dann aus $(KH_2) + O_2$ oder auch aus $O_2 + (KH_2)$; eine Analogie zwischen den Hydraten der Basen und der Sauerstoffsäuren wäre auf diese Weise hergestellt. Gegen die Consequenz läßt sich schwerlich etwas einwenden; aber daß eine solche Annahme bei den Basen unstatthaft ist, daß sie mit der einfachen Art, nach welcher die Zusammensetzung der Hydrate der Basen bis jetzt betrachtet wurde, gar keinen Vergleich aushält, ergiebt sich schon auf den ersten Blick.

Wird der Weingeist als das Hydrat des Aethers betrachtet, so ergiebt sich aus der Einwirkung des Kaliums auf denselben, daß der Aether keine Zersetzung erleidet; nur das Hydratwasser wird zersetzt, und das gebildete Kali verbindet sich mit dem Aether. In dieser Verbindung vertritt der Aether die Stelle des Wassers im Kalihydrat; Aetherkali und Kalihydrat sind demnach in gewisser Beziehung analoge Verbindungen. Es war vorauszusehen, daß Kalium auf Verbindungen des Aethers mit organischen Säuren eben so zersetzend einwirken werde, wie auf den Weingeist; nämlich, daß es der organischen Säure werde Sauerstoff entziehen, eben so wie dem Hydratwasser des Aethers im Weingeist. Es war demnach die Möglichkeit gegeben, organische Säuren zu reduciren, ohne das Radical zu zerstören. Lassen sich aber auf diese Weise verschiedene Oxydationsstufen ein und desselben Radicals darstellen, so kann auch die innere Zusammensetzung der organischen Säure keine andere seyn, als die der unorganischen, d. h. sie müssen aus Sauerstoff bestehen, verbunden mit zusammengesetzten Radicalen. Eben so wenig aber, wie mit der Typenhypothese die Theorie der organischen Radicale vereinigt werden kann, läßt sich, wie sich von selbst versteht, mit den organischen Radicalen die Grund-
idee

idee der Typen vereinigen. Von diesen Ideen ausgehend, haben wir die folgende Untersuchung unternommen ¹).

1) Schon im Bd. XXXXII S. 404 dies. Annalen habe ich angegeben, daß die Versuche, welche ich über die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther, Ameisenäther, Kleeäther und einige andere vorgenommen habe, vollkommen die Ansicht bestätigen, daß das Kalium diese Verbindungen auf ähnliche Weise zersetze, wie den Weingeist, daß es nämlich eben so wie bei dem letzteren auf das Wasser, bei den ersteren auf die Säure einwirke. Der Zweck der damals publicirten Abhandlung war, wie ich bestimmt a. a. O. S. 415 angegeben, kein anderer, als eine Reihe von Verbindungen, bei welchen eine gleiche innere Constitution angenommen wurde, der zersetzenden Einwirkung eines und desselben Stoffes zu unterwerfen, und dabei zu beobachten, ob die Erscheinungen, welche die verschiedenen Verbindungen zeigen, bei denselben die gleiche seyen. Es sollte allein nur nachgewiesen werden, ob die Verbindungen, welche als Weingeist betrachtet werden, mit Kalium in Berührung gebracht, Wasserstoffgas entwickeln oder nicht. Die Zersetzungsproducte, welche sich ergaben, wurden nur oberflächlich berührt, und mußten weiteren Untersuchungen unterworfen werden. Die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist (welcher, wie sich später ergab, Xylit gewesen) bildete den Anfangs- und wenn man will auch Endpunkt der schönen mühevollen Arbeit von Weidmann und Schweizer über Holzgeist, Xylit etc., eine Untersuchung, welche in Beziehung auf Gründlichkeit und Ausdauer einen ehrenvollen Platz in der organischen Chemie einnehmen wird. Auch in gegenwärtiger Abhandlung war es eine allgemeine Idee, welche wir verfolgten, und die einzelnen Zersetzungsproducte, welche sich durch die Untersuchung ergaben, namentlich die neuen Säuren, welche wir gefunden, müssen gründlicheren Untersuchungen unterworfen werden, was auch jedenfalls geschehen wird. Jeder, der sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, oder beschäftigt hat, wird mit mir übereinstimmen, wenn ich behaupte, daß dieselben sehr delicateser Natur sind; denn will man eine richtige Einsicht in den Vorgang der Einwirkung des Kaliums erhalten, so kann man nur mit wenigem Material auf einmal operiren, und deshalb erhält man die Producte auch nur in sehr geringer Menge. Zu diesen Bemerkungen finde ich mich veranlaßt, weil ich leider beobachten mußte, daß der früheren Abhandlung von mehreren Seiten eine ganz andere Bedeutung gegeben wurde, als ich ihr selbst gegeben habe. So bemerkt namentlich Berzelius in seinem Jahresbericht, No. XVIII S. 456, „vermuthlich wollte Löwig glauben machen, er habe eine Verbindung etc. entdeckt“ — eine Beschuldigung,

Ueber die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther.

Der Essigäther wird augenblicklich vom Kalium zersetzt. Die Einwirkung ist besonders im Anfange sehr heftig und geht öfters bis zur Entzündung. Es ist deshalb nöthig, anfangs die Einwirkung durch Abkühlung des Apparats zu vermindern, und erst dann wieder Kalium zuzufügen, wenn das früher zugesetzte vollständig verschwunden ist. In dem Verhältnisse als die Zersetzung weiter schreitet, vermindert sich die Einwirkung des Kaliums, und muß zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Geht die Einwirkung langsam und ruhig von Statten, so geräth der Essigäther in gelindes Kochen; es scheidet sich sogleich ein erstes flockiges Salz ab, welches jedoch bei sehr rascher Einwirkung eine gelbliche oder auch braune Farbe annimmt. Ein permanentes Gas wird nicht entwickelt. Wird das Zufügen von Kalium so lange fortgesetzt, bis es nicht mehr verschwindet, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Die so erhaltene Salzmasse gab, mit Wasser vermischt, eine braune Lösung, auf deren Oberfläche sich eine farblose ätherische Flüssigkeit abschied. Die letztere wurde von der wässrigen Lösung getrennt.

Untersuchung der ätherischen Flüssigkeit.

Diese wurde einige Tage auf Chlorkalium gestellt, und dann auf dem Wasserbade vom Chlorkalium abdestillirt und in zwei Portionen aufgefangen. Sie kam in ihren äußeren Eigenschaften ganz mit Essigäther überein; die Analysen gaben folgende Resultate:

vor der ich mich förmlich verwahre, weil ich mir bewußt bin, zu einer solchen niemals Veranlassung gegeben zu haben, oder wenigstens nie *absichtlich* habe geben wollen, und beziehe mich deshalb nochmals auf den Schluß der obengenannten Abhandlung.

Löwig.

I. 0,250 Grm. der ersten Portion gaben:

Kohlensäure 0,495 = Kohlenstoff 0,1869

Wasser 0,200 = Wasserstoff 0,0222.

II. 0,215 Grm. der zweiten Portion gaben:

Kohlensäure 0,424 = Kohlenstoff 0,1172

Wasser 0,180 = Wasserstoff 0,0200

in 100 Theilen:

	I,	II.		Berechnet.
Kohlenstoff	54,76	54,51	C ₈	55,02
Wasserstoff	8,88	9,30	H ₁₆	8,98
Sauerstoff	36,36	36,19	O ₄	36,00
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Die ätherische Substanz war demnach reiner Essigäther, welcher der Einwirkung des Kaliums entgegen war.

Untersuchung der wässrigen Lösung.

Die vom Essigäther getrennte braungefärbte wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade destillirt; dabei ging eine geistige Flüssigkeit in ziemlicher Menge über, welche sich mit Weingeist in allen Verhältnissen vermischte. Das Destillat wurde auf Chlorcalcium gestellt, und nach einiger Zeit destillirt. Die Analyse der entwässerten Flüssigkeit gab folgende Resultate:

0,293 Grm. Substanz gaben:

Kohlensäure 0,566 = Kohlenstoff 0,1565

Wasser 0,265 = Wasserstoff 0,0294

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	53,41
Wasserstoff	10,03
Sauerstoff	36,56
	<hr/> 100,00.

Diese Resultate stehen in der Mitte zwischen der Zusammensetzung des Essigäthers und der des Weingeistes. Die untersuchte Flüssigkeit konnte demnach ein Gemenge

von beiden seyn. Um hierüber Gewißheit zu erhalten, wurde eine neue Menge Essigäther mit Kalium behandelt, und von der erhaltenen Salzmasse der unzersetzte Essigäther vor dem Vermischen mit Wasser vollständig abdestillirt. Der Rückstand wurde sodann in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade destillirt. Dieses Destillat gab nach der Entwässerung folgende Resultate:

I. 0,437 Substanz gaben

Kohlensäure 0,826 = Kohlenstoff 0,2284

Wasser 0,505 = Wasserstoff 0,0561.

II. 0,474 Grm. Substanz gaben

Kohlensäure 0,913 = Kohlenstoff 0,2525

Wasser 0,531 = Wasserstoff 0,0590

in 100 Theilen:

	I.	II.		Berechnet.
Kohlenstoff	52,26	53,29	C ₄	52,68
Wasserstoff	12,84	12,45	H _{1,2}	12,89
Sauerstoff	34,90	34,28	O ₂	34,43
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Die vom Essigäther und Weingeist befreite wässrige Lösung war stark alkalisch. Sie wurde neutralisirt und mit der Flüssigkeit folgende Untersuchungen vorgenommen.

Ein Theil derselben wurde in einer Röhre über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Die Flüssigkeit stieg fast augenblicklich in die Höhe. Der andere Theil wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gelinde erwärmt, wobei sogleich metallisches Silber abgeschieden wurde. Wurde die mit Sauerstoff längere Zeit in Berührung gelassene Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, so wurde keine Reduction mehr beobachtet.

Ein anderer Theil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt; dadurch entfärbte sie sich, während einige Flocken einer gelben Substanz niederge-

schlagen wurden. Die saure Flüssigkeit wurde einer Destillation unterworfen und dabei die Luft sorgfältig abgehalten. Es ging eine Säure über, welche in den äußeren Eigenschaften sehr mit der Essigsäure übereinkam. Das saure Destillat löste Silberoxyd auf; wurde aber die Auflösung nur gelinde erwärmt, so fiel sogleich metallisches Silber zu Boden. Wurde die Flüssigkeit mit einem Ueberschuß von Silberoxyd erwärmt, so blieb essigsaures Silberoxyd in der Auflösung, welches nicht mehr reducirend auf eine andere Menge Silberoxyd einwirkte. Eben so wie das Silberoxyd reducirte das saure Destillat auch salpetersaures Silberoxyd.

Der größte Theil des sauren Destillats wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und die gesättigte Flüssigkeit bei Zutritt der Luft abgedampft. Das erhaltene Barytsalz hatte eine schwach gelbliche Farbe und krystallisirte sehr schwierig. Das getrocknete Salz wurde mit Weingeist ausgezogen, welcher die färbende Substanz aufnahm. Es wurde abermals ausgetrocknet und dann der Analyse unterworfen.

1) 0,260 Grm. Salz gaben 0,239 schwefelsauren Baryt = 0,1568 oder 60,31 Proc. Baryt.

2) 0,491 Grm. Salz gaben:

Kohlensäure 0,242 = Kohlenstoff 0,0689

Wasser 0,122 = Wasserstoff 0,0136

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 13,63

Wasserstoff 2,77.

60,31 Baryt halten 4,80 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück. 100 Theile Salz enthalten demnach:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	18,32	C ₄	19,12
Wasserstoff	2,77	H ₆	2,34
Sauerstoff	18,60	O ₃	18,75
Baryt	60,31	B	59,79
	<u>100,00</u>		<u>100,00.</u>

Das untersuchte Salz war demnach essigsaurer Baryt.

Nachdem von dem schwefelsauren Kali durch wiederholten Zusatz von Wasser alle flüchtige Säure abdestillirt worden war, wurde der Rückstand mit kohlensaurem Kali gesättigt, dann abgedampft und die trockne Masse mit Weingeist ausgezogen. Diese nahm jedoch nur eine sehr geringe Menge eines braunen Stoffes auf, welche die Kaliverbindung des eben erwähnten, durch Säuren in Flocken ausscheidbaren braunen Harzes zu seyn schien. Der in Weingeist unlösliche Theil war frei von organischer Materie.

Die Producte, welche demnach durch Einwirkung des Kaliums auf Essigäther nach den mitgetheilten Untersuchungen erhalten werden, sind Weingeist und eine Verbindung des Acetyls mit Sauerstoff, welche weniger Sauerstoff enthält als die Essigsäure. Die kleine Menge der harzigen Substanz, welche auch nur bei zu rascher Einwirkung des Kaliums gebildet wird, kann nur als ein sehr unbedeutendes Nebenproduct angesehen werden. Auch der Weingeist kann nur bei Behandlung der Salzmasse mit Wasser entstehen, und in derselben muß Aether angenommen werden. Da aber bei der Destillation für sich, ohne Wasser, kein Aether erhalten wird, so folgt, daß derselbe an Kali gebunden seyn muß. Es entsteht daher bei der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther Aetherkali, oder jedenfalls eine Verbindung, welche den Aether bei höherer Temperatur nicht abgibt. Das Kalium entzieht also der Essigsäure Sauerstoff und verwandelt dieselbe in ein niedrigeres Oxyd des Acetyls; das gebildete Kali bleibt zum Theil mit der verdünnten Säure, zum Theil (wahrscheinlich) mit dem freigewordenen Aether verbunden. Für die letzte Ansicht spricht namentlich auch die stark alkalische Reaction der in Wasser gelösten Salzmasse.

Fragt man nun: welche Verbindung des Acetyls mit Sauerstoff wird durch die reducirende Einwirkung des

Kaliums auf Essigsäure gebildet? so können mehrere Fälle als möglich gedacht werden. Es kann nämlich entstehen Acetyloxyd ($C_4H_6 + O$), Unteracetylige Säure (Xylitsäure ($C_4H_6O_{11}$)) und Acetylige Säure ($C_4H_6O_2$). Wird Acetyloxyd gebildet, so muß bei Auflösung der Salzmasse in Wasser Aldehyd gebildet werden. Aber schon der Geruch derselben zeigt deutlich, daß kein Aldehyd vorhanden ist. Um jedoch hierüber Gewißheit zu erhalten, haben wir eine neue Quantität Essigäther durch Kalium zersetzt. Die Masse wurde sogleich nach beendeter Einwirkung mit Schwefelsäure übersättigt und im Wasserbade destillirt. Das geistige Destillat wurde mit Aether vermischt und mit Ammoniakgas gesättigt. Es konnte aber kein Aldehyd-Ammoniak erhalten werden. Ob aber unteracetylige oder acetylige Säure gebildet werden, läßt sich wegen der Schnelligkeit, mit der dieselben, besonders bei Anwesenheit von Basen, in Essigsäure übergehen, durch Versuche kaum ermitteln. Bildet sich acetylige Säure, so wird der Essigsäure 1 At. Sauerstoff entzogen. Zugleich entsteht ein Atom Kali. Es kann nun angenommen werden: $\frac{1}{2}$ Atom Kali bleibt mit der Säure zu einem sauren Salze verbunden, während $\frac{1}{2}$ At. Kali sich mit dem Aether vereinigt. Die Zusammensetzung der reducirten Salzmasse wäre demnach:

oder es entsteht acetyligsaures Kali, mit welchem der Aether verbunden bleibt, und sich in dieser Verbindung wie Wasser verhält, wodurch $(C_4H_6O_2 + KO) + C_4H_{10}O$ gebildet wird, oder auch, es kann angenommen werden, es entstehe ein basisches Doppelsalz, bestehend aus basisch-acetyligsaurem Kali und basisch-acetyligsaurem Aether. Gegen die Bildung der acetyligen Säure spricht aber die stark alkalische Reaction der in Wasser gelösten Masse. Denn mag auch die eine oder die andere Aussicht angenommen werden: in der wässrigen Auflösung muß stets einfach acetyligsaures Kali vorhanden seyn.

Nun läßt sich allerdings behaupten, acetylige Säure müsse eine schwächere Säure seyn, wie Essigsäure, und 1 At. derselben könne daher 1 At. Kali nicht vollständig neutralisiren. Dagegen aber müssen wir einwenden, daß da die wäßrige Lösung, auf die Zunge gebracht, fast wie reines Kali wirkt, dieselbe jedenfalls viel alkalischer ist, als kohlensaures Kali, was von der acetyligen Säure doch nicht wohl vorausgesetzt werden darf.

Zwar könnte noch angenommen werden, 2 At. Kalium entziehen 2 At. Essigäther 2 At. Sauerstoff, und es bilden sich acetyligsaures Kali, acetyligsaurer Aether und Aetherkali.

bilden:

Dagegen aber sprechen die mitgetheilten Analysen; auch würden ohne Zweifel durch weitere Reduction Verbindungen entstehen, ähnlich denen, welche aus Mesiten, Xylit etc. erhalten werden.

Die größte Wahrscheinlichkeit hat demnach nur die Annahme, daß unteracetylige Säure gebildet werde. Indem nämlich 3 At. Kalium 2 At. Essigäther 3 At. Sauerstoff entziehen, bilden sich 2 At. unteracetyligsaures Kali und 1 At. Aetherkali, welches auf 2 At. Aether 1 At. Kali enthält.

bilden:

In Beziehung auf die vorliegende Frage ist es jedoch gleichgültig, ob acetylige oder unteracetylige Säure gebildet werde. Das Resultat steht fest: das Kalium reducirt die Essigsäure, und die verdünnte Säure geht durch Sauerstoffaufnahme wieder in Essigsäure über, das Radical erleidet daher bei der Einwirkung des Kaliums keine Veränderung.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Benzoëäther.

Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Benzoëäther. Die Einwirkung beginnt erst zwischen 70° bis 80°; bei 100° ist sie ziemlich lebhaft. So wie die Einwirkung des Natriums beginnt, findet sich der Aether an den Stellen, wo sich das Natrium befindet, dunkel braungelb, welche Farbe nach und nach die ganze Masse annimmt. In dem Verhältniß als die Einwirkung des Natriums zunimmt, verdickt sich die Masse, und sie wird zuletzt selbst unter Mitwirkung der Wärme ganz fest. Aus diesem Grunde entgeht ein großer Theil des Benzoëäthers der Einwirkung des Natriums. Gasentwicklung wird auch hierbei nicht wahrgenommen. Man kann den mit Natrium behandelten Benzoëäther auf 100° und auch darüber erhitzen, ohne daß etwas Flüchtiges abgeschieden wird. Da der Siedpunkt des Benzoëäthers sehr hoch liegt, so suchten wir den noch unzersetzten Benzoëäther durch Behandlung mit Aether aus der zersetzten Masse auszuziehen. Der Aether wurde im wasserfreien Zustande mit der zersetzten Masse ausgezogen. Dabei bildete sich eine tief dunkelbraun gefärbte ätherische Lösung, während eine Salzmasse abgeschieden wurde. Dieselbe wurde so lange mit wasser-

freiem Aether ausgelaugt, bis sie vollkommen weiß erschien.

Untersuchung der ätherischen Lösung.

Die ätherische Auflösung wurde auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Das Destillat war reiner Aether; der Rückstand in der Retorte war braun, ölig, unlöslich in Wasser, mischte sich aber vollständig mit Aether und Weingeist. Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigte er sich nicht vollständig; es blieb ein kohligter Rückstand, welcher nach und nach vollständig verbrannte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wässrige Kalilösung wirkte kaum zersetzend auf die obige Masse ein; es entstand ein wenig benzoësaures Kali, zugleich entstand ein anderes Kalisalz in geringer Menge, welches eine neue Säure enthielt. Dagegen zersetzte eine weingeistige Lösung von Kali, besonders in der Wärme, den öligen Rückstand sehr schnell. Ward nach der Zersetzung die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so wurde eine klare braune Lösung erhalten, ohne daß sich etwas abschied. Der Weingeist wurde verdunstet, und die weingeistige Lösung mit Salzsäure übersättigt. Es entstand sogleich ein reichlicher braungefärbter Niederschlag, welcher größtentheils aus Bezoësäure bestand; zugleich aber wurde noch eine Säure abgeschieden, welche wir unterbenzoylige Säure nennen wollen. Um die Benzoësäure von der letzteren zu trennen, wurde der Niederschlag öfters mit kochendem Wasser behandelt, in welchem die unterbenzoylige Säure unlöslich ist. Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, daß die in dem Aether aufgelöste ölige braune Flüssigkeit ein Gemenge war von benzoësaurem Aether, welcher der Einwirkung des Natriums entgangen, und unterbenzoyligsauren Aether, welcher durch Zersetzung des ersteren gebildet worden war. Eine Trennung beider Aetherverbindungen ist uns nicht gelungen.

Untersuchung des in Aether unlöslichen Salzes.

Das Salz, welches bei der Behandlung des mit Natrium zersetzten Benzoëäthers zurückblieb, löste sich vollständig in Wasser. Die Lösung war stark alkalisch und gab bei der Destillation Weingeist. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei eine große Menge Benzoësäure erhalten wurde. Da möglicherweise der Weingeist, welcher erhalten wurde, von Aether herühren konnte, welcher von der Salzmasse gebunden worden war, so wurde eine neue Menge Benzoëäther durch Natrium zersetzt, und die zersetzte Masse, ohne vorherige Behandlung mit Aether, mit Wasser destillirt; jedoch wurde auch bei diesem Versuche viel Weingeist erhalten.

Dafs die durch Salzsäure abgeschiedene Säure nichts anderes war, als Benzoësäure, zeigte eine mit derselben vorgenommene Elementaranalyse. Diese Salzmasse bestand demnach aus Aetherkali, welches bei Berührung mit Wasser in Kalihydrat und Weingeist zerfiel, und aus benzoësaurem Kali.

Untersuchung der unterbenzoyligen Säure.

Die Säure, welche auf die eben angegebene Weise aus dem unterbenzoyligsauren Aether erhalten wurde, besitzt in ihrem reinen Zustande eine gelbbraune Farbe, und gleicht ganz einem Harze. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie die Consistenz von dickem Terpenthin; auf dem Wasserbade schmilzt sie sehr leicht zu einer vollkommen durchsichtigen gelben Flüssigkeit. In Wasser ist sie ganz unlöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet schwach Lackmus. In wässriger Kalilösung löst sie sich sehr leicht zu einer gelbbraunen Flüssigkeit auf, aus welcher sie durch Säure wieder unverändert niedergeschlagen wird. Sie ist nicht flüchtig, und zersetzt sich bei höherer Temperatur auf ähnliche Weise, wie die Harze.

Die Analyse dieser Säure gab folgendes Resultat:

1) 0,450 Grm. Säure gaben

Kohlensäure 1,320 = Kohlenstoff 0,3450

Wasser 0,226 = Wasserstoff 0,0252 .

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 76,67

Wasserstoff 5,60

Sauerstoff 17,73

entsprechend:

	Berechnet.
14 At. Kohlenstoff	76,73
12 - Wasserstoff	5,36
2½ - Sauerstoff	17,91
	<hr/> 100,00.

2) Ein Theil der Säure wurde in reinem Kali gelöst. Die Lösung wurde so lange mit Essigsäure vermischt, bis die Säure anfang sich abzuschcheiden. Sodann wurde filtrirt und die neutrale Flüssigkeit mit essigsau-rem Bleioxyd versetzt. Es bildete sich ein gelblichwei-ßer Niederschlag, welcher bei 100° ausgetrocknet wurde.

1) 0,416 Bleiverbindung gaben:

Kohlensäure 0,590 = Kohlenstoff 0,1632

Wasser 0,110 = Wasserstoff 0,0122

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 39,13

Wasserstoff 2,93.

2) 0,155 Substanz gaben:

0,039 metallisches Blei und 0,040 Bleioxyd = 0,082

oder 52,90 Proc. Bleioxyd.

100 Theile Bleisalz enthalten demnach:

Kohlenstoff 39,13

Wasserstoff 2,93

Sauerstoff 5,04

Bleioxyd 52,90

100,00

entsprechend:

14 At. Kohlenstoff	40,00
10 - Wasserstoff	2,33
$1\frac{1}{2}$ - Sauerstoff	4,93
1 - Bleioxyd	52,74
	<hr/> 100,00.

Die Säure in dem Bleisalze besteht also aus $C_{14}H_{10}O_{1\frac{1}{2}}$.
Die Formel für die freie Säure ist

Die freie Säure ist demnach das Hydrat der unterbenzoyligen Säure. Diese enthält halb so viel Sauerstoff als die Benzoësäure.

Die alkalischen Salze dieser Säure sind in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslich. Die übrigen Salze sind fast alle unlöslich oder doch schwer löslich.

Die Auflösung der Säure in Kali, durch verdünnte Salpetersäure vollständig neutralisirt, erzeugt mit Baryt- und Kalksalzen einen gelblichweißen, mit Thonerdesalzen einen weißen, mit Eisenoxydsalzen einen gelbbraunen, mit Silbersalzen einen rostgelben, beim Erhitzen braunwerdenden, mit Sublimat und salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weißen Niederschlag.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß bei der Einwirkung des Natriums auf Benzoëäther gebildet werden: 1) unterbenzoylsaurer Aether, 2) Aethernatron und 3) benzoësaures Natron. Wird nun angenommen: auf 4 At. Benzoëäther wirken 6 At. Natron ein, so müssen entstehen 4 At. unterbenzoylsaurer Aether und 6 At. Natron. Das gebildete Kali zersetzt nur 3 At. Benzoëäther auf die Weise, daß sich bilden 3 At. benzoësaures Natron und 3 At. Aethernatron oder:

bilden:

Die Zersetzung des Benzoëäthers durch Natrium kommt demnach sehr mit der des Essigäthers durch Kalium überein. In beiden Fällen wird der Säure die Hälfte des Sauerstoffs entzogen, und es bilden sich niedrigere Oxydationsstufen desselben Radicals. Der Unterschied besteht nur darin, daß bei dem Benzoëäther die reducirte Säure mit dem Aether verbunden bleibt, während die reducirte Essigsäure sich mit dem gebildeten Kali vereinigt. Ob jedoch die unterbenzoylige Säure durch oxydirende Stoffe wieder in Benzoësäure verwandelt werden könne, müssen wir dahin gestellt seyn lassen. Wir hatten zu wenig Material, um entscheidende Untersuchungen in dieser Beziehung vornehmen zu können. Nur mit Wahrscheinlichkeit können wir angeben, daß Salpetersäure im concentrirten Zustande unterbenzoylige Säure zu oxydiren scheint.

Es bleibt uns noch übrig die Gründe anzugeben, warum wir diese Säure unterbenzoylige Säure genannt haben. Wird das Benzamid als eine Amidverbindung betrachtet, so ist mit dem Amid verbunden $C_{14} H_{10} O_2$. Bezeichnet man nun das Radical $C_{14} H_{10}$ mit Benzoyl, so ist im Benzamid benzoylige Säure enthalten. Im Benzimid ($N_2 H_2$) hat man allen Grund anzunehmen, daß mit Imid vereinigt sind 2 At. einer Verbindung $= C_{14} H_{10} O$. Wird nun diese Verbindung Benzoyloxyd genannt, so ergeben sich folgende Oxydationsstufen des Benzoyls:

Benzoyloxyd	$(C_{14}H_{10}) + O$
Unterbenzoylige Säure	$(C_{14}H_{10}) + O_{1\frac{1}{2}}$
Benzoylige Säure	$(C_{14}H_{10}) + O_2$
Benzoëssäure	$(C_{14}H_{10}) + O_3$

also dieselbe Reihe, welche auch bei dem Acetyl bekannt ist.

Die Existenz der unterbenzoyligen Säure widerspricht direct der Annahme des freien Radicals, bestehend aus $(C_{14}H_{10}O_2)$, welches bekanntlich Liebig und Wöhler Benzoyl genannt haben.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther.

Die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther ist complicirter als die auf Benzoëäther und Essigäther. Die Erscheinungen, welche dabei beobachtet werden, sind folgende: Wenn nicht eine Erwärmung von aussen stattfindet, so geht die Zersetzung nur langsam von Statten. Es scheidet sich ein nur schwach gelblich gefärbtes Salz aus; zugleich aber entwickelt sich Gas, und, was besonders zu erwähnen ist, die Gasblasen erscheinen gleichzeitig in der ganzen Flüssigkeit, sowohl an den Stellen, welche mit dem Natrium in Berührung sind, wie an denen, wo sich kein Natrium befindet. Die Erscheinung ist ganz die gleiche wie die, welche beobachtet wird, wenn Ameisensäure mit Schwefelsäure erwärmt wird. Geht die Einwirkung sehr rasch von Statten, so ist das Salz, welches sich abscheidet, stark gefärbt.

Untersuchung des Gases, welches sich entwickelt.

Das Gas ist vollkommen farblos, und brennt, angezündet, mit rein blauer Flamme. Wird es über Quecksilber mit Kali in Berührung gebracht, so findet nicht die geringste Volumsveränderung statt.

1) 50 C.C. Gas wurden über Quecksilber mit 35 C.C. Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge durch den elektrischen Funken im Eudiometer entzündet.

$50 + 35 = 85$ C. C. verschwundener Raum nach dem Verbrennen $= 25$ C. C. Die Menge der Kohlensäure betrug 50 C. C.

2) 65 C. C. Gas $+ 40$ C. C. Sauerstoff $= 105$ C. C.

Verschwundener Raum $= 33$ C. C.

Kohlensäure $= 65$ C. C.

3) 45 C. C. Gas $+ 40$ C. C. Sauerstoff $= 85$ C. C.

Verschwunden. Raum $= 22,5$ C. C.

Kohlensäure $= 45$ C. C.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Gas reines Kohlenoxydgas gewesen war.

Untersuchung des zersetzten Ameisenäthers.

Der mit Natrium zersetzte Ameisenäther wurde ohne vorherige Vermischung mit Wasser auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Es wurde eine ätherische Flüssigkeit erhalten, welche sich wie Ameisenäther verhielt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,275 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,500 $=$ Kohlenstoff 0,1383

Wasser 0,230 $=$ Wasserstoff 0,0256

in 100 Theilen

	Ameisenäther berechnet.	
Kohlenstoff	50,29	49,130
Wasserstoff	9,39	8,023
Sauerstoff	40,32	42,847
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,000

Der untersuchte Aether enthält demnach mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, und weniger Sauerstoff, als der Ameisenäther. Es war demnach möglich, daß durch die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther ein neuer Aether gebildet wurde. Um hierüber Gewißheit zu erhalten, wurde eine neue Quantität Ameisenäther durch Natrium zersetzt, und die Zersetzung so lange fortgeführt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Der Rück-

Rückstand wurde ebenfalls auf dem Wasserbade, ohne vorherige Behandlung mit Wasser, destillirt. Das nun erhaltene Destillat hatte keinen ätherischen Geruch, sondern den Geruch des Weingeists, mischte sich mit Wasser in allen Verhältnissen, und kam überhaupt ganz mit dem Weingeist überein; braunte namentlich mit der eigenthümlichen Flamme des Weingeists.

0,213 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,404 = Kohlenstoff 0,1117

Wasser 0,215 = Wasserstoff 0,0239

in 100 Theilen:

		Weingeist berechnet.
Kohlenstoff	52,44	52,68
Wasserstoff	11,22	12,89
Sauerstoff	36,34	34,43
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Hieraus geht also hervor, daß die zuerst untersuchte ätherische Flüssigkeit ein Gemenge von Ameisenäther und Weingeist, und auch der zuletzt untersuchte Weingeist war, wie aus der Wasserstoffbestimmung hervorgeht, noch nicht ganz frei von Ameisenäther. Nach der Zersetzung mit Natrium findet sich demnach schon fertig gebildeter Weingeist vor, was beim Essigäther und Benzoëäther nicht der Fall ist; denn der Weingeist, welcher bei der letzteren erhalten wurde, erschien erst nach der Behandlung mit Wasser. Unstreitig steht mit der Bildung des Weingeists die Bildung des Kohlenoxyds im Zusammenhange, und es ist anzunehmen, daß bei der Einwirkung des Natriums ein Theil Ameisenäther, gleichsam durch katalytischen Einfluß, für sich zerfällt in Kohlenoxyd Wasser und Aether; in dem Moment der Freiwerdung verbindet sich das Wasser mit dem Aether zu Weingeist, während das Kohlenoxydgas entweicht. Hiefür spricht auch die schon oben berührte Eigenthümlichkeit in der Gasentwicklung.

Nachdem auf die angegebene Art der Weingeist, welcher in der zersetzten Masse vorhanden war, vollständig durch Destillation entfernt worden, wurde der Rückstand in Wasser gelöst und ebenfalls destillirt. Dabei wurde ebenfalls Weingeist in großer Menge erhalten. Die Flüssigkeit, welche zurückblieb, war alkalisch und nur schwach braun gefärbt. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure übersättigt. Es fielen einige wenige Flocken einer sauren Substanz zu Boden, während sich die Flüssigkeit entfärbte. Diese harzige Substanz kam mit der überein, welche auch bei der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther erhalten wird, und ist jedenfalls ein unbedeutendes Nebenproduct, wie schon die geringe Menge zeigt, in der es gebildet wird. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es wurde ein saures Destillat erhalten, welches mit der Ameisensäure in den meisten Verhältnissen übereinkam. Das saure Destillat wurde mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, und ein Barytsalz erhalten, welches, bei 100° getrocknet, folgende analytische Resultate gab:

1) 0,859 gaben 0,716 kohlen-sauren Baryt = 0,5555 oder 64,66 Proc. Baryt.

2) 0,400 Grm. Barytsalz gaben 0,333 kohlen-sauren Baryt = 0,2583 oder 64,50 Proc. Baryt.

3) 0,678 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Kohlensäure	0,168 = Kohlenstoff	0,0520
Wasser	0,084 = Wasserstoff	0,0094

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	7,67
-------------	------

Wasserstoff	1,39
-------------	------

64,66 Proc. Baryt halten 5,17 Kohlenstoff als Kohlen-
säure zurück. Demnach bestehen 100 Theile des Sal-
zes aus :

Kohlenstoff	12,84
-------------	-------

Wasserstoff	1,39
-------------	------

Sauerstoff	21,11
------------	-------

Baryt	64,66
-------	-------

	<hr/> 100,00.
--	---------------

Berechnet man die procentische Zusammensetzung
auf Atome, so erhält man folgende :

8 At. Kohlenstoff	13,80
-------------------	-------

8 - Wasserstoff	1,12
-----------------	------

9 - Sauerstoff	20,32
----------------	-------

3 - Baryt	64,76
-----------	-------

	<hr/> 100,00.
--	---------------

Um uns zu überzeugen, ob die Masse, welche durch
Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther erhalten wird,
die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff zu absorbiren, so haben
wir eine neue Menge Ameisenäther durch Natrium zer-
setzt, und die zersetzte Masse mit Wasser angefeuchtet,
über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung. Nach
mehreren Stunden wurde jedoch fast keine Absorption
wahrgenommen. Das Verschwinden der wenigen Kubik-
centimeter Gas im Anfange rührte ohne Zweifel daher,
daß beim Uebergießen der Salzmasse mit Wasser eine
Wärme-Entwicklung stattfand, in deren Folge das Sauer-
stoffgas anfangs etwas ausgedehnt wurde.

Eine Formel, welche der obigen Zusammensetzung
entspricht, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, und
wir sind überzeugt, daß das Barytsalz ein gemengtes Salz
gewesen, und Ameisensäure enthielt, welche durch Ein-

wirkung des Natrons aus unzersetztem Ameisenäther abgeschieden wurde. Werden von der Formel $C_8H_8O_3Ba_3$ 2 At. ameisensaure Baryt abgezogen, so bleiben

übrig. $C_4H_4O_3$ wäre eine neue Säure, welche entweder aus 2 At. Formyl $+O_3$, oder aus einem mit dem Formyl polymeren Radicale $C_4H_4+O_3$ bestände. Es würden sodann 2 At. Ameisensäure durch 3 At. Natrium 3 At. Sauerstoff entzogen, und dadurch 3 At. Natron und 1 At. einer Säure $C_4H_4O_3$ gebildet. Ein Theil Natron zersetzt einen anderen Theil Ameisenäther und bildet ameisensaures Natron, zugleich aber muß angenommen werden, daß der freigewordene Aether mit dem entstandenen wasserfreien Salze verbunden bleibt, und in dieser Verbindung die Rolle entweder von basischem Wasser, oder, was wahrscheinlicher, vom Krystallwasser übernimmt. Eben so gut nämlich der Aether in seiner Verbindung mit Natron und Kali die Rolle des Wassers übernimmt, kann er dieselbe auch in Verbindung mit Salzen übernehmen. Diefs sind jedoch nur Vermuthungen, die allerdings viele Wahrscheinlichkeit für sich haben. Um aber Gewißheit zu erhalten, ist es nöthig, genau nachzuweisen, welche Zusammensetzung die neue Säure, welche sich jedenfalls bildet, hat. Aus den mitgetheilten Analysen geht allein nur mit Bestimmtheit hervor, daß bei der Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther die Ameisensäure in der Art zersetzt wird, daß ihm Sauerstoff entzogen wird, die Verhältnisse aber des Kohlen- und Wasserstoffs dieselben bleiben, wie im Formyl. Was die Zusammensetzung der neueren Säure anbelangt, so hoffen wir hierüber bald genauere Resultate mittheilen zu können.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Kleeäther und Kohlensäureäther.

Dafs durch Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf Kleeäther Kohlensäureäther, unter Entwicklung von Kohlenoxydgas, gebildet wird, setzen wir als bekannt voraus. Die Frage aber, wie entsteht der Kohlensäureäther? ist bis jetzt noch nicht gelöst worden. Wie beim Ameisenäther könnte angenommen werden, dafs bei der Einwirkung des Natriums auf Kleeäther zwei unter sich unabhängige Processe von Statten gehen, und dafs 1 Th. Kleeäther für sich in Kohlensäureäther und Kohlenoxyd zerfiele, während es auf einen anderen Theil Kleeäther zersetzend einwirkte, und dadurch neue eigenthümliche Producte bildete. Auch wäre denkbar, dafs 2 At. Kleeäther durch das Natrium 1 At. Sauerstoff entzogen, und dadurch Kohlensäureäther, Kohlenoxyd und Aetherkali gebildet werden.

können zerfallen in:

Bei dieser Annahme aber bleibt die Bildung der übrigen Producte, die jedenfalls noch nebenbei entstehen, unerklärt. Um daher eine genauere Einsicht in den Vorgang zu erhalten, suchten wir wo möglich alle Producte kennen zu lernen, welche bei der Zersetzung des Kleeäthers gebildet werden.

Was die Erscheinungen anbetrifft, welche bei der Einwirkung des Natriums auf Kleeäther beobachtet werden, so glauben wir dieselben übergehen zu können, da

sie schon einigemal genau beschrieben worden sind. Nur die Bemerkung wollen wir noch hinzufügen, daß im Moment, als die Einwirkung beginnt, auch eine dunkle Färbung beobachtet wird. — Geht die Einwirkung rasch von Statten, so steigt die Temperatur ziemlich hoch, und mit dem sich entwickelten Kohlenoxydgas verflüchtigen sich auch Dämpfe von Kohlensäureäther und Kleeäther. Diefß zeigt, daß der Kohlensäureäther gleich bei der ersten Einwirkung des Natriums gebildet wird, und nicht erst, wie man vermuthen könnte, entsteht, wenn die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird. Ist die Einwirkung beendigt, so läßt sich durch Destillation sämmtlicher Kohlensäureäther abdestilliren. Er wird in ziemlicher Menge erhalten, und ist jedenfalls ein Hauptproduct der Zersetzung des Kleeäthers.

Wir haben den zersetzten Kleeäther so lange destillirt, bis sich sämmtlicher Kohlensäureäther verflüchtigt hatte. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst. Die stark alkalische Lösung besaß eine dunkel-, fast schwarzbraune Farbe. Bei der Destillation auf dem Wasserbade wurde eine nicht unbedeutende Menge Weingeist gewonnen. Die schwarzbraun gefärbte wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; dadurch entstand ein schwarzer Niederschlag; eine Entfärbung der Flüssigkeit aber fand nicht statt. Die von dem schwarzen Niederschlag getrennte saure Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es ging ein saures Destillat über, welches Silberoxyd sogleich reducirte. Dasselbe wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und durch Abdampfen eine nicht unbedeutende Menge eines Salzes erhalten, welches 67,5 Proc. Baryt enthält. Es war Ameisensaures Baryt. Nachdem die Ameisensäure abdestillirt war, schied sich aus dem Rückstande eine neue Quantität des schwarzen Pulvers aus, dessen Menge noch zunahm, als derselbe längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt wurde.

Das abgeschiedene schwarze Pulver wurde längere Zeit mit Wasser behandelt. Dasselbe nahm eine schwach braune Farbe an, und enthielt in geringer Menge denselben Stoff aufgelöst, welcher auch nach der Fällung mit Schwefelsäure aufgelöst geblieben war. Nachdem Wasser nichts mehr aufnahm, wurde der getrocknete Rückstand mit Aether behandelt. Auch dieser zog nur eine sehr geringe Menge eines braunen Stoffes aus; bei weitem das Meiste war weder in Aether, noch in Wasser löslich. Der in Aether unlösliche Theil löste sich bis auf Spuren vollständig in Weingeist mit schwarzer Farbe auf. Die Spuren, welche der Weingeist ungelöst zurückließ, lösten sich in Ammoniak mit brauner Farbe. Neben Kohlensäureäther, Weingeist und Ameisensäure war also dieser braune Stoff ein Hauptproduct der Zersetzung.

Um die Natur dieser Substanz genauer kennen zu lernen, wurde eine andere Menge des mit Natrium zersetzten Kleeäthers nach Entfernung des Kohlensäureäthers in Wasser gelöst, und die wässrige Lösung mit einem Ueberschuß von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entstand ein starker brauner Niederschlag. Die von demselben getrennte Flüssigkeit war nun ganz schwach gelb gefärbt; sie enthielt essigsaures und ameisensaures Natron und Bleioxyd, deren braune Färbung von Spuren des braunen, fast ganz unlöslichen Niederschlags herrührte. Das unlösliche Bleisalz wurde mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt worden war, wurde das letztere mit Weingeist und Aether abwechselnd behandelt; es wurde jedoch nur ein wenig Schwefel gelöst. Die von dem Schwefelblei getrennte wässrige Lösung war schwach gelb gefärbt. Wurde dieselbe längere Zeit der Luft ausgesetzt, so färbte sie sich nach und nach braun, während ein schwarzes Pulver zu Boden fiel. Besonders schnell ging diese Farbenänderung und Ausschei-

dung des schwarzen Pulvers von Statten, wenn die wäßrige Lösung in flachen Gefäßen bei Zutritt der Luft auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Die Erscheinungen, unter welchen die Abscheidung erfolgt, sind genau dieselben, welche beobachtet werden, wenn eine wäßrige Lösung eines Pflanzenextrakts bei Zutritt der Luft abgedampft wird. Bei der Behandlung der eingedampften Masse mit Wasser löst sich ein großer Theil davon mit brauner Farbe leicht auf; zurück bleibt ein schwarzes Pulver, gemengt mit weißen Krystallen. Mehr Wasser nehmen die Krystalle ebenfalls auf. Dieselben wurden durch mehrmaliges UmkrySTALLISIREN gereinigt. Sie besaßen einen sehr starken sauren Geschmack, und lieferten beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gas, welches aus gleichen Maßtheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand; die Krystalle waren demnach KLEESÄURE.

Die erhaltene dunkel gefärbte wäßrige Lösung konnte durch öfteres Auflösen und Wiederabdampfen ganz in den unlöslichen schwarzen Stoff übergeführt werden. Aether zog aus dem letzteren, welcher in Wasser ganz unlöslich ist, einen braunen Stoff aus, während ein schwarzer zurückblieb. Beide Körper kommen mit denjenigen überein, welche durch Schwefelsäure aus dem mit Natrium zersetzten Kleeäther abgeschieden wurden. Wird der in Aether lösliche Stoff mit Wasser erhitzt, so geht er ebenfalls in den in Aether unlöslichen über.

Nigrinsäure.

Nigrinsäure nennen wir diese schwarze in Wasser und Aether unlösliche Substanz. In Weingeist löst sich diese Säure leicht auf, selbst in ganz schwachem. Die weingeistige Lösung ist dunkelschwarz gefärbt und röthet schwach Lackmus. Wird die schwarze weingeistige Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und dann bei abgehaltener Luft eine Zeit lang stehen gelassen, so scheidet sich Schwefel aus; die Lösung entfärbt sich zum Theil,

und die Säure geht in diejenige über, welche sich in Wasser löst. Hieraus ergibt sich, dafs bei Behandlung des nigrinsäuren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff die Nigrinsäure reducirt wird. Das Product dieser Reduction geht an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme, zuerst in die in Wasser unlösliche, aber in Aether lösliche, und dann erst in die in Wasser und Aether unlösliche ursprüngliche Säure über.

Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säure sind in verdünnten Lösungen braun, und in concentrirten dunkelschwarz; beim Verdunsten derselben bleiben schwarze, spröde, nicht krystallisirbare Massen zurück. Die übrigen Salze sind fast alle in Wasser unlöslich, und besitzen eine braune oder schwarze Farbe. Die Auflösung des Ammoniaksalzes, welches durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Abdampfen erhalten worden war, gab mit neutralem essigsäuren Bleioxyd einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen glänzend werdenden Niederschlag. Dieser wurde bei 100° getrocknet, und gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,378 Grm. Salz gaben

Kohlensäure 0,432 = Kohlenstoff 0,1194

Wasser 0,102 = Wasserstoff 0,0114

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 31,59

Wasserstoff 3,03.

2) 0,103 Grm. Salz gaben 0,044 oder 42,72 Proc. Bleioxyd.

100 Theile Salz enthalten demnach:

Kohlenstoff 31,59

Wasserstoff 3,03

Sauerstoff 22,66

Bleioxyd 42,72

100,00.

Dies entspricht folgenden Atomverhältnissen:

	Berechnet.
14 At. Kohlenstoff	32,93
14 - Wasserstoff	2,69
7 - Sauerstoff	21,53
1 - Bleioxyd	42,85
<hr/>	
= 1 At. nigrinsaurem Bleioxyd	100,00.

Die Formel für die Säure im freien Zustande ist daher wahrscheinlich $C_{14}H_{14}O_7 + Aq.$; sie enthält ein polymeres Radical der Ameisensäure.

Aus diesen Untersuchungen geht demnach hervor, daß bei der Behandlung des mit Natrium zersetzten Kleeäthers, nach Entfernung des Kohlensäureäthers, mit Wasser, Weingeist, kleesaures, ameisensaures und nigrinsaures Natron gebildet werden. Die äußerst geringe Menge des andern braunen Stoffs kann nicht in Anschlag gebracht werden. Aus der ganzen Untersuchung ergibt sich jedoch, daß die Zersetzung, welche der Kleeäther erleidet, allein nur die Kleesäure trifft; der Aether verbindet sich theils mit Kohlensäure, theils mit Kali zu Aetherkali. So wie nun das letztere erst bei Berührung mit Wasser, durch Aufnahme desselben, Weingeist bildet, eben so können Ameisensäure und Nigrinsäure nicht schon nach der Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium zugegen seyn, sondern sie müssen sich erst bilden, wenn die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird.

Zur richtigen Entscheidung der vorliegenden Frage war noch nöthig zu wissen, welche Producte durch Einwirkung des Natriums auf Kohlensäureäther gebildet werden. Die Einwirkung ist bei der gewöhnlichen Temperatur sehr unbedeutend; beim Erwärmen aber entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, und es bleibt eine weißse Salzmasse zurück, welche aus Aetherkali und kohlensau-

rein Kali besteht. Das Natrium entzieht also der Kohlensäure die Hälfte Sauerstoff; es entsteht Kali, welches mit dem Aether verbunden bleibt, während Kohlenoxyd entweicht.

Wir erklären nun nach den vorliegenden Thatsachen die Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium auf folgende Weise: *Einem* Atom Kleesäure von 1 At. Kleeäther wird durch $\frac{1}{2}$ At. Natrium $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff entzogen; oder, was dasselbe ist: Auf 2 At. Kleeäther wirkt 1 At. Natrium ein und entzieht den 2 At. Kleesäure 1 At. Sauerstoff. Dadurch entstehen 2 At. Kohlensäureäther, 1 At. Natron und eine Verbindung, bestehend aus 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff. Diese Verbindung wollen wir Kohlensuboxyd nennen.

Der gebildete Kohlensäureäther wird aber durch einen anderen Theil Natrium theilweis weiter zersetzt, und zerfällt auf die angegebene Art in Kohlenoxyd und Aethernatron. Das Natron, welches entsteht, bleibt zum Theil mit dem Kohlensuboxyd verbunden, zum Theil zersetzt es einen andern Theil Kleeäther, und bildet kleesaures Natron und Aethernatron.

Kommt nun die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung, so zerfällt das Aethernatron in Weingeist und Natronhydrat. Die Verbindung des Kohlensuboxyds mit Natron verbindet sich ebenfalls mit den Bestandtheilen des Wassers, und bildet ameisensaures und nigrinsaures Natron. Wahrscheinlich ist, daß sich bei der ersten

Einwirkung des Natriums eine mit dem Kohlensuboxyd (C_2O) polymere Verbindung entsteht. Wird angenommen, 14 At. Kohlensuboxyd wären verbunden mit 8 At. Natron, oder es wirkten bei der Auflösung in Wasser 8 At. Natron auf dasselbe ein, so findet folgende Zersetzung statt:

Auf 14 At. Kleeäther wirken 7 At. Natrium ein, und bilden 14 At. Kohlensäureäther, 7 At. Kohlensuboxyd und 7 At. Natron.

Mit 7 At. Kohlensuboxyd bleiben 4 At. Natron verbunden, und 3 At. Natron zersetzen $1\frac{1}{2}$ At. Kleeäther, wodurch $1\frac{1}{2}$ At. kleesaures Natron und $1\frac{1}{2}$ At. Aethernatron gebildet werden (vielleicht entstehen auch 3 At. kleesaures Natron, mit dem der Aether verbunden bleibt). Die erste Einwirkung des Natriums besteht daher ebenfalls in einer Reduction der Kleesäure. Wie nun mit diesen Untersuchungen die Ideen der Wasserstoffsäuren

und der Typen zu vereinigen sind, mögen die Anhänger derselben erklären.

In einer folgenden Abhandlung gedenken wir die Producte zu beschreiben, welche durch Einwirkung des Kaliums auf die Verbindungen des Aethyloxyds mit den Fettsäuren gebildet werden.

VIII. *Beiträge zur Kenntnifs des Feldspaths; von Dr. Hermann Abich.*

Die Untersuchungen, deren Mittheilung ich beabsichtige, sind dem chemischen Theile einer umfassenderen Arbeit über die geologischen Verhältnisse der Umgegend von *Neapel* entlehnt, mit deren Vollendung ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Ihrem ursprünglichen Zusammenhange entnommen, dürften diese Untersuchungen, als Beiträge zur Kenntnifs eines für die Bildungsgeschichte der Erdoberfläche so überaus wichtigen Mineralgeschlechts, in diesen Annalen um so eher eine Stelle finden, als sie vielleicht geeignet sind, sich den Untersuchungen ergänzend anzuschließen, wodurch Hr. Prof. G. Rose das Interesse für den Gegenstand in diesen Blättern bereits zu wiederholten Malen auf das Lebhafteste in Anspruch genommen hat.

Nach der Beschreibung der Methode, welcher ich bei diesen und ähnlichen Untersuchungen gefolgt bin, werde ich zu einer speciellen Darlegung der Analysen und ihrer Resultate übergehen, welche den Hauptgegenstand dieser Abhandlung bilden.

Wenn ich nun der Scilderung der erwähnten Methode eine grössere Aufmerksamkeit widme, als es, für den ersten Blick, mit der Tendenz dieser Annalen vereinbar erscheinen möchte, so geschieht dies einmal, um