der des Terpentins. Beide geben mit Chlorwasserstoffsäure zwei Verbindungen, eine feste und eine flüssige, welche isomerisch sind, indessen weichen beide wesentlich von einander darin ab, daß während das Terpentins im festen Kampher sein ursprüngliches Rotationsvermögen ganz und im flüssigen Kampher in einem geringeren Grade behält, das Citronöl, im Gegentheil, in keiner seiner chlorwasserstoffsäuren Verbindungen die Eigenschaft besitzt, die Strahlen des polarisirten Lichts rechts abzulenken. Wenn man annehmen könnte, daß das Terpentins unverändert in den festen Kampher übergegangen wäre, so muß sich hier ergeben, daß das Citronöl in keiner seiner Verbindungen seinen ursprünglichen Molekularzustand behalten hat. (Vergl. *Journal de Pharmacie* XXVI, 1.)

(Fortsetzung folgt.)

Theorie der Aetherbildung, nach H. Rose.

Eine neue Theorie der Aetherbildung hat Hr. Rose aufgestellt (*Poggend. Annal.* XXXVIII, 463); er bemüht sich, diesen Proceß an andere der anorganischen Chemie anzureihen. Viele Metallsalze, wie die des Wismuth-, Antimon- und Quecksilberoxydes, werden bekanntlich durch Wasser zersetzt, wodurch ein basisches Salz, unter besondern Umständen auch wohl reines Oxyd ausgeschieden wird. Man erklärte dieses dadurch, daß das Wasser jene neutralen Metallsalze in saure und basische zerlege. Die Existenz dieser sauren Salze ist

meistens nicht bewiesen. Die Auflösung giebt beim Verdampfen oft nur neutrales Salz, selten erhält man eine Doppelverbindung des neutralen Salzes mit Säurehydrat, oft bildet die ganze Menge des Oxydes basisches Salz, oder die Auflösung enthält durch die abgeschiedene Säure nur wenig neutrales Salz aufgelöst. Eine richtigere Erklärung dieses Vorganges dürfte sich daraus herleiten lassen, daß das Wasser in diesem Falle als Base wirkt und mit der Säure, die in die Auflösung übergeht, sich verbindet, um so mehr, da die auf die in Rede stehende Weise zersetzt werdenden Salze meist solche sind, deren Basen keine starke basische Eigenschaften besitzen.

Noch in anderen Fällen tritt das Wasser als Base auf, und scheidet bisweilen andere Basen aus ihren Verbindungen. Da es aber eine schwache und zugleich flüchtige Base ist, so sind diese Fälle nicht häufig. So wird eine Auflösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd durch längeres Kochen sauer und entwickelt etwas Ammoniak, weil das Wasser das Ammoniumoxyd (das im freien Zustande nicht bestehen kann, und sich in Ammoniak und Wasser zersetzt) aus seiner Verbindung mit der Schwefelsäure austreibt und mit dieser sich verbindet, obwohl nur wenig schwefelsaures Ammoniumoxyd auf diese Weise zersetzt wird, da das Ammoniumoxyd zu den stärkeren Basen gehört, und dieser Erfolg seiner leichteren Flüchtigkeit zuzuschreiben ist.

Die Aethyloxydsalze (die zusammengesetzten Aetherarten) werden nun durch Basen, bei Gegenwart von Wasser, mehr oder minder leicht zersetzt; sie verbinden sich mit der Säure des Aethylsalzes und das Aethyloxyd scheidet sich als Hydrat (Alkohol) ab. Eben so wirkt aber auch das Wasser für sich, und mehrere Aethylsalze werden durch Wasser eben so leicht zersetzt als

durch Basen, wie z. B. Oxaläther durch Wasser in Oxalsäurehydrat und Alkohol zerlegt wird.

Die ganze ähnliche Zerlegung erleidet auch das saure schwefelsaure Aethyloxyd oder vielmehr die Verbindung des schwefelsauren Aethyloxydes mit Schwefelsäurehydrat (Schwefelweinsäure), in deren wässriger Auflösung schon bei gewöhnlicher Temp. nach und nach Alkohol und Schwefelsäurehydrat entstehen, schneller beim Kochen. Auch dieser Proceß läßt sich einfach durch die Annahme erklären, daß das Wasser als Base das Aethyloxyd aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure austreibt, welches im Augenblick der Ausscheidung Wasser aufnimmt und Alkohol bildet.

Die Lösungen fast aller schwefelweinsauren Salze in Wasser werden, besonders beim Kochen, ähnlich zersetzt. Alkohol und Wasser werden verflüchtigt und in der Auflösung bleibt ein sogenanntes saures schwefelsaures Salz, d. h. eine Verbindung des in dem schwefelweins. Salze schon präexistirenden neutralen Salzes mit Schwefelsäurehydrat.

Erhitzt man Schwefelweinsäure mit nur wenig Wasser, so erhält man wasserhaltige Schwefelsäure und Aethyloxyd (Aether), es bildet sich kein Alkohol, weil es an Wasser fehlt, um den ausgeschiedenen Aether in Alkohol zu verwandeln. Die Schwefelweinsäure oder vielmehr das Doppelsalz von neutralem schwefelsauren Aethyloxyd mit Schwefelsäurehydrat entsteht bekanntlich durch Vermischen von Alkohol mit Schwefelsäurehydrat. Durch die Bildung von schwefelsaurem Aethyloxyd werden 2 At. Wasser frei, eins aus dem Schwefelsäurehydrat, das andere aus dem Alkohol. Beim Erhitzen in dieser Mischung nun scheidet das eine dieser beiden freien Atome Wasser das Aethyloxyd aus seiner Verbindung mit

Schwefelsäure aus und es entsteht Schwefelsäurehydrat. Dafs in diesem Falle der Aether sich nicht als Alkohol abscheidet, obgleich noch ein Atom Wasser da ist, kann nur darin liegen, dafs dieses von der Schwefelsäure, die mehr als ein Hydrat bildet und in krystallisirtem Zustande 2 At. Wasser enthält, und dann einem basischen schwefelsauren Salze entspricht, dieses Atoms Wasser sich auch noch bemächtigt. Wird die Mischung aber anhaltend gekocht, so verliert das Schwefelsäurehydrat das aufgenommene Wasser, das dann gemeinschaftlich mit dem Aether destilliren kann, als Producte nicht eines, sondern zweier chemischen Processe, die neben einander in der kochenden Mischung thätig sind.

Im Anfange der Destillation des Gemisches von Schwefelsäure und Alkohol geht mit dem Aether und dem freien nicht in Schwefelweinsäure verwandelten Theil des Alkohols nur wenig Wasser über, was sich später, und besonders in der höheren Temp., wenn die Menge des zweiten Hydrats der Schwefelsäure zugenommen hat, vermehrt. Mit wasserhaltigem Alkohol, den man bei der Aetherbereitung in der Regel anwendet, der nicht in der Kälte, sondern erst in höherer Temp. mit Schwefelsäure Schwefelweinsäure bildet, erhält man bei Dest. seiner Mischung mit Schwefelsäure Aether, aber immer auch Alkohol, da selbst bei wasserfreiem Alkohol bekanntlich ein Theil nicht in Schwefelweinsäure verwandelt wird. Dieser Theil des Alkohols kann aus dem Gemisch als Alkohol abdestillirt werden; ein anderer Theil aber, der gemeinschaftlich mit dem Aether überdestillirt, kann nur dadurch entstehen, dafs Aether und Wasser bei ihrer gleichzeitigen Entwicklung aus dem Gemisch zu Alkohol verbunden werden. Denn ist Aether einmal aus einer Aethyloxydverbindung frei geworden,

so verbindet er sich nicht mehr mit Wasser zu Alkohol, dieses findet nur statt, wenn der Aether im Abscheidungs momente mit Wasser in Berührung kommt. Wenn daher durch die Neigung des Schwefelsäurehydrats, noch mehr Wasser aufzunehmen, und einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure Aether sich gebildet hat, so nimmt derselbe, nachdem er ausgeschieden ist, nicht mehr das Wasser auf, was durch die Erhitzung der verdünnten Schwefelsäure abdestillirt werden kann. Die gleichzeitige Verflüchtigung von Aether und Wasser aus einer kochenden Mischung von Alkohol und Schwefelsäurehydrat zeigt daher ganz deutlich, daß beide zwei verschiedenen Processen ihren Ursprung verdanken.

Um zu sehen, bei welcher Periode der Aetherbereitung das Wasser anfängt überzudestilliren, stellte Hr. Wittstock darüber Versuche an. Es wurden 2 Pfd. Schwefelsäurehydrat mit 2 Pfd. wasserfreien Alkohol in einer Retorte möglichst schnell zum Kochen gebracht und das Destillat in gebrochenen Portionen gesammelt. Es wurden im Ganzen ohngefähr 21 Unzen abdestillirt. Die erste Portion, welche aufgefangen war, ehe das Gemenge den Kochpunct erreicht hatte, bestand aus viel Aether mit nur wenig Weingeist, gegen die herrschende Ansicht, daß Aether sich erst beim Kochen des Gemenges bildet. Erst bei der sechsten Portion, als ohngefähr 15 Unzen abdestillirt waren, zeigte sich so viel Wasser, daß es sich abschied, und vermehrte sich nun in Verlauf der Destillation, bis die letzte Portion fast nur aus Wasser bestand und Weinöl enthielt, und nach Schwefelsäure roch.

Einige haben angenommen, daß die Bildung der Schwefelweinsäure zur Aethererzeugung nicht nothwendig sei, weil das kochende Gemenge, worin man nach

der neuen Methode der Aetherdarstellung den Alkohol einfließen läßt, 140° C. Temp. habe, bei welcher die Schwefelweinsäure nicht existiren könne. Aber an der Stelle, wo der Alkohol in das kochende Gemenge fließt, ist die Temp. nicht 140° , und es wird hier Schwefelweinsäure gebildet, die aber natürlich bald die Temp. der kochenden Flüssigkeit annimmt und dann zersetzt wird. Die Aetherbereitung nach dieser Methode ist daher eine fortwährende Bildung und Zersetzung von Schwefelweinsäure.

Die Ansicht, daß die Aetherbildung aus einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure durch das Kochen desselben bei einer bedeutenden Temp. von ungefähr 140° C. bedingt werde, ist durchaus irrig. Ein Gemenge von Schwefelsäurehydrat und wasserfreiem Alkohol, selbst Alkohol von 90 % Tralles giebt Aether bei Temperaturen, die noch unter dem Siedepuncte des Wassers sind, wie dieses aus von Wittstock deshalb angestellten Versuchen sich ergibt. Bei $75 - 80$ und $90 - 95^{\circ}$ R. destillirte aus einem solchen Gemenge der Aether über, erst mit den letztern Portionen erschien Wasser. Auch ist das Destillat, was bei der Temperatur, die niedriger ist als der Siedepunct des Gemenges, erhalten wird, mit weniger Wasser und weniger Alkohol vermengt, und also reiner, auch reiner, wenn man wasserfreien als wasserhaltigen Alkohol anwendet, da im letztern Falle mehr Alkohol mit überdestillirt, weil beim Vermischen des wasserhaltigen Alkohols mit Schwefelsäure weniger Alkohol in Schwefelweinsäure verwandelt, und mithin mehr im freien Zustande im Gemenge bleibt, als bei Anwendung von absolutem Alkohol.

Die Thatsache, daß der Aether aus einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure schon beim Siedepuncte

des Wassers erzeugt wird, ist für die Theorie der Aetherbildung wichtig, indess kann sie nicht auf die Darstellung des Aethers sich anwenden lassen, weil in dieser niedrigen Temp. die Destillation äusserst langsam erfolgt.

Bei der hier angeführten Theorie scheint es auffallend, daß das Wasser als eine schwache Base, das Aethyloxyd aus seinen Verbindungen austreibt, während die Auflösung der Salze der Schwefelweinsäure mit Kali und Natron mit dem Ueberschuß dieser Basen behandelt werden können, ohne daß Aethyloxyd sich abscheidet; auch die Salze der alkalischen Erden können neben überschüssiger Base bestehen. Es scheint indessen ein Unterschied zwischen dem Verhalten der Doppelverbindung von Schwefelhäurehydrat mit schwefelsaurem Aethyloxyd und den übrigen schwefelweinsäuren Salzen statt zu finden. Erstere wird weit leichter durch Wasser zerlegt als letztere. Diese Thatsache ist nicht ohne Analogie. Wasser kann viele Salze des Antimonoxyds zersetzen und letztes als basisches Salz ausscheiden, aber die Verbindungen des Antimonoxyds mit Weinsteinssäure und anderen nicht flüchtigen organischen Säuren werden durch Wasser nicht zersetzt.

Wenn nach der früheren Methode Aether durch Destillation eines Ganges von gleichen Gewichten Schwefelsäure und Alkohol dargestellt wird, so muß mit dem Abdestilliren des Alkohols und Aethers die Menge der Schwefelsäure überwiegender werden, die dann auf den ausgeschiedenen Aether selbst zersetzend wirkt und ihn erst in eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Aethyloxyd mit schwefelsaurem Aetherol (Weinöl) und endlich durch die zu große Menge des Schwefelsäurehydrats in Elaylgas (ölbildendes Gas) verwandelt. Obschon die Vergleichung der Zusammensetzung dieser Substan-

zen mit der des Aethers sollte schliessen lassen, dass ihre Bildung auf einer bloßen Wasserentziehung durch die Einwirkung der Schwefelsäure beruhe, so kann dieses doch nicht sein, weil mit dem Auftreten der geringsten Spur von Weinöl Schweflichtsäure erscheint, deren Menge zunimmt, wenn ölbildendes Gas sich erzeugt. Diese Körper entstehen unstreitig durch eine ähnliche Einwirkung auf den Aether, als diese Säure auf andere organische Körper bei höheren Temp. ausübt. Auch der kohleartige Körper, welcher die Schwefelsäure schwarz färbt, und der von Erdmann und Lose näher untersucht worden ist*), hängt mit der Bildung der Schwefelsäure des Weinöls des ölbildenden Gases zusammen; diese Körper sind das Resultat eines andern Processes, der mit der Bildung des Aethers wohl nichts gemein hat, sondern die Zersetzung des Aethers durch die Schwefelsäure ist. Es ist aber auch möglich, dass nicht der Aether als solcher zersetzt wird, sondern Aether, der noch von der Schwefelsäure als Isäthionsäure oder Aethionsäure zurückgehalten wurde, und dann aus dieser mittelst eines Uebermaasses von Schwefelsäure und einer hohen Temp. die Producte entstehen, die neben dem Aether erzeugt werden, wenn die Destillation länger in erhöhter Temp. fortgesetzt wird, nämlich kohlehaltige Substanz, Schweflichtsäure, Weinöl und ölbildendes Gas. Bei der neuen Methode der Aetherdestillation vermeidet man die Entstehung dieser Producte größtentheils. Man verhindert durch das Nachtröpfeln des Alkohols, dass ein Uebermaass von Schwefelsäure auf den Alkohol, oder vielmehr auf die Isäthionsäure, wirken kann.

*) Poggend. Annal. XXXXVII, 619.

Der früheren Erklärungsart, daß die Aetherbildung auf Wasserentziehung beruhe, konnte man mit Recht den Vorwurf machen, daß andere Körper als Schwefelsäure, die ebenfalls starke Verwandtschaft zur Schwefelsäure haben, wie Kalihydrat, Chlorcalcium u. s. w. nicht vermögen, den Alkohol in Aether umzuwandeln. Dieser Einwand fällt jetzt weg, da man weiß, daß nicht durch diese Wasserentziehung, sondern durch die Zersetzung der Schwefelweinsäure der Aether gebildet wird.

Wenn man den Aether für eine Base hält, so können alle Theorien über die Aetherbildung die paradoxe Erscheinung nicht genügend erklären, daß eine Base aus einer stark sauren Flüssigkeit nur durch eine starke Säure ausgetrieben wird. Nur nach der hier gegebenen Erklärung und durch die Analogie, welche die Abscheidung des Aethers und der Schwefelweinsäure mit der Zersetzung vieler unorganischer Salze vermittelt des Wassers hat, so wie die oben angeführte Analogie des Aethers mit einer Reihe von Oxyden, welche sich nicht oder schwer mit Säuren verbinden, verliert diese Erscheinung das Anomale.

Die erörterte Theorie gilt zwar nur für die Bildung des Aethers aus einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure; sie wird aber unstreitig auch für die des Aethers aus Gemengen von Alkohol mit Phosphorsäure und Arseniksäure gelten. Unausgemacht läßt es Rose noch, ob die Bildung des Aethers durch Behandlung von Alkohol mit Fluorborgas, so wie mit Zinkchlorid durch eine bloße Wasserentziehung vermittelt dieser Substanzen erklärt werden muß, oder auf die Weise, daß dieselben mit dem Alkohol bei gewöhnlicher Temp. Verbindungen, analog der Schwefelweinsäure, bilden, die bei erhöhter

Temp. durch das Wasser zersetzt werden, welches letzte am wahrscheinlichsten sein möchte.

Ueber die Erscheinungen der Gährung, Fäulniß und Verwesung, und ihre Ur- sachen, nach *Liebig*.

In einer interessanten Abhandlung (*Poggend. Annal.* XXXXVIII, 106) hat *Liebig* seine Ansichten über diese wichtigen Gegenstände ausgesprochen, die, obwohl sie von vielen ausgezeichneten Gelehrten bekanntlich zum Gegenstande ihrer Forschungen genommen wurden, doch noch der Einsicht entbehren, die das Ziel der Forschung ist. Bei der Wichtigkeit dieses Gegenstandes wollen wir die Hauptmomente dieser scharfsichtigen Untersuchungen hervorzuheben suchen.

Die vier Elemente der organischen Verbindungen, *Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff* besitzen, wie Erfahrung und Versuche zeigen, wo diese Körper mit einander in directe Verbindung gebracht werden, sehr ungleiche Grade von Anziehung zu einander. Darin liegt ihr chemischer Character, mehr oder weniger innige Verbindungen zu bilden, den sie behaupten, in welcher Form sie auch zu dem Zusammengesetzten sich vereinigen.

Die organischen Verbindungen haben ihren Character in der eigenthümlichen Form, in welcher ihre Elemente vereinigt sind. Es ist darin ein zusammengesetztes Radikal enthalten, und ihre Verschiedenheit bei