XVIII. *Ueber eine merkwürdige Bildung der Krokonsäure und vorläufige Notiz einiger Aetherarten; von C. Löwig,*
Professor der Chemie in Zürich.

Der Entdecker der Krokonsäure, L. Gmelin, sagt in seiner Abhandlung: *Ueber einige merkwürdige, bei der Darstellung des Kaliums nach der Brunner'schen Methode, erhaltene Substanzen* ¹⁾, es sey wahrscheinlich, daß die grüne Materie, welche sich bei der Bereitung des Kaliums entwickelt, erst in dem eisernen Rohre und den übrigen kälteren Theilen des Apparates sich bilde, durch zersetzende Einwirkung des Kaliums auf das sich mit demselben entwickelnde Kohlenoxydgas. Er stellte daher mehrere Versuche an, dieselbe Materie durch Erhitzen von Kalium in Kohlenoxydgas darzustellen, erhielt jedoch, obschon beide Körper mit einander in Verbindung traten, kein erwünschtes Resultat. Es bildete sich, nachdem das Kalium so weit erhitzt war, daß die Absorption des Kohlenoxydgases vor sich ging, eine braune und schwarze Masse, welche sich in Wasser mit brauner Farbe löste. Diese Lösung liefert aber beim Abdampfen kein krokonsaures Kali. Das Mißlingen dieses Versuches hält jedoch Gmelin nicht hinreichend, die eben genannte Ansicht zu widerlegen, indem wahrscheinlich zur Bildung der grauen Substanz aus Kalium und Kohlenoxydgas eine bestimmte Temperatur erforderlich sey.

Liebig wiederholte später diesen Versuch ²⁾. Er leitete trocknes Kohlenoxydgas über Kalium, welches in
einer

1) *Annalen der Physik und Chemie*, Bd. IV S. 56 bis 57.

2) *Annalen der Physik und Chemie*, Bd. XXXIII S. 90.

einer weiten Glasröhre im Flufs erhalten wurde. Die Verbindung geschah leicht und ohne Feuererscheinung unter Bildung einer schwarzen Masse. Wurde diese Masse in Wasser gelöst und die Lösung bei gelinder Wärme abgedampft, so setzten sich aus derselben zuerst Krystalle von krokonsaurem Kali und später Krystalle von einfach kleesaurem Kali ab.

Die Vermuthung Gmelin's wurde also in sofern durch die Untersuchung Liebig's bestätigt, dafs die Bildung des krokonsauren Kalis durch die Einwirkung des Kohlenoxydgases auf das Kalium erfolge; nur sollte nach Gmelin eine theilweise Desoxydation des Kohlenoxydgases durch das Kalium stattfinden. Liebig dagegen nimmt eine Verbindung beider Körper, also Kohlenoxydkalium an. Wird dieses in Wasser gelöst, so wird Wasser zersetzt, der Wasserstoff entweicht, während der freigewordene Sauerstoff das Kohlenoxydkalium in krokonsaures und kleesaures Kali verwandelt, so dafs also die Entstehung der einen Säure nothwendig die der andern bedingt.

Hieraus folgt also, dafs 7 At. Kohlenoxydkalium 2 At. Kalium enthalten, und dafs durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff 1 At. krokonsaures und 1 At. kleesaures Kali gebildet werden. Ich werde nun eine Bildung der Krokonsäure auführen, welche zu beweisen scheint, dafs dieselbe auch erfolgen kann durch wahrscheinliche Reduction des Kohlenoxydgases, ohne dafs Wasser mit im Spiele ist, und ohne gleichzeitige Bildung von Klee-säure.

Bringt man Kleeäther mit Kalium in Berührung, so beginnt nach einiger Zeit eine lebhafte Gasentwicklung. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, es destillirt reiner Aether

(Schwefeläther) über, während eine gelbe salzartige Masse von krystallinischem Ansehen zurückbleibt. Diese letztere enthält krokonsaures Kali, das Gas, welches sich entwickelt, bleibt sich während der ganzen Operation gleich, und ist reines Kohlenoxydgas. Ich gestehe, daß mich die Entwicklung des Kohlenoxydgases sehr überraschte. Man hätte vermuthen sollen, daß durch die Einwirkung des Kaliums die Kleesäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt, und die Krokonsäure sich dadurch bilden werde, daß 5 At. Kohlenoxyd 1 At. Sauerstoff an 1 At. Kalium abtrete. Aber bei dieser Annahme hätte sich kein Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure entwickeln können.

Die Entwicklung des Kohlenoxyds läßt drei Hypothesen zu. Entweder ist die entstandene Säure eine von der Krokonsäure verschiedene, und hat entweder die Zusammensetzung von C_3O_3 oder C_4O_6 , oder die vorhandenen Analysen der Krokonsäure sind unrichtig, oder es findet nur eine theilweise Zersetzung der Kleesäure statt.

Das krokonsaure Kali ist durch sein Verhalten zum Chlor, zur Salpetersäure, zu dem Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Wismuthoxyd, Eisenoxyd etc. so deutlich bezeichnet, daß es nicht schwer ist sich von dem Vorhandenseyn dieser Substanz zu überzeugen. Ich habe die Reactionen der gebildeten Säure so übereinstimmend mit den Gmelin'schen Angaben, die ich sämmtlich wiederholte, gefunden, daß über die Bildung der Krokonsäure bei der Einwirkung des Kaliums auf Kleeäther kein Zweifel walten kann. Zwei so sehr übereinstimmende Analysen, wie die von Gmelin und Liebig sind gleichfalls Bürge für die Richtigkeit der aufgestellten Mischungsverhältnisse der Bestandtheile.

Ogleich ich bei öfteren Wiederholungen des genannten Versuches stets die Anwesenheit nicht unbeträchtlicher Mengen kleesauren Kalis in dem Rückstande wahr-

nahm, so glaubte ich doch anfangs die Bildung dieses Körpers von der Schwierigkeit herleiten zu müssen, das Kalium oxydfrei mit dem Kleeäther in Berührung zu bringen. Ich wählte daher später zu diesem Versuche das Natrium, welches sich bekanntlich bei weitem schwieriger oxydirt. Aber auch jetzt bildete sich eine bedeutende Menge kleesaures Natron.

Es ist also klar, daß die Kleesäure im Kleeäther nur eine theilweise Zersetzung erleidet. Um die Menge des kleesauren Natrons, welches sich gleichzeitig mit dem krokonsauren Natron bildet, bestimmen zu können, habe ich in ein kleines tarirtes Fläschchen, welches mit einer Gasentwicklungsröhre versehen war, Natrium gebracht, und dann Kleeäther durch eine gekrümmte Röhre auf dieselbe gegossen. Die Gasentwicklungsröhre reichte in eine graduirte Glocke. Das entwickelte Gas wurde über Wasser aufgefangen. Ich habe so lange Kleeäther nachgegossen bis die Zersetzung vollständig beendet und kein metallisches Natrium mehr zu beobachten war.

Der Proceß geht nur langsam von statten, besonders gegen das Ende, und muß durch gelinde Wärme unterstützt werden. Nachdem die Zersetzung beendet war, wurde das kleine Fläschchen auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der überschüssige Aether verflüchtigt war, und dann gewogen. Der Rückstand betrug 0,789 Grm. Dieser wurde in Wasser gelöst, die Lösung war tief gelb und vollkommen neutral. Gasentwicklung wurde bei der Auflösung nicht bemerkt. Die Auflösung wurde durch Chlor entfärbt, mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalcium gefällt. Durch Essigsäure wird der Niederschlag, welcher durch die entfärbte Krokonsäure in einer Chlorcalciumlösung bewirkt wird, sehr leicht aufgelöst. Der erhaltene Niederschlag wurde getrocknet und geglüht. Es wurden 0,438 kohlensauren Kalks erhalten. Diese entsprechen 0,589 Grm. einfach kleesauren Natrons. Es bleiben demnach 0,200 Grm. krokonsauren Natrons. Nach

Bérard enthält das klee saure Natron 1 Atom Wasser. Die angegebene Bildung des klee sauren Natrons bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser zeigt jedoch, daß dieses Salz auch wasserfrei bestehen kann. Ferner wurden erhalten 70 C.C. trocknes Kohlenoxydgas auf 0° und 0,76 Meter Druck reducirt. Diese entsprechen 0,090 Grm. Kohlenoxyds.

		100 Th.
Krokonsaures Natron	0,200	0,227
Kleesaures Natron	0,589	0,670
Kohlenoxyd	0,090	0,103
	<hr/> 0,879	<hr/> 1,000

oder:

1 Atom krokonsaures Natron	93,91	0,231
4 Atome klee saures Natron	270,20	0,665
3 Atome Kohlenoxyd	42,36	0,104
	<hr/> 406,47	<hr/> 1,000.

Da nun 1 Atom krokonsaures Natron und 3 Atome Kohlenoxyd, was den Gehalt an Kohlenstoff betrifft, 4 Atome Klee säure entsprechen, da ferner zur Bildung der gefundenen Quantitäten obiger zwei Salze 5 Atome Natron nöthig sind, so folgt also, daß auf 5 Atome Klee äther 5 Atome Natrium einwirken. Läßt man den Aether, welcher frei wird, außer Spiel, so kann man annehmen, daß 4 Atome Klee säure an 4 Atome Natrium 4 Atome Sauerstoff abtreten. Dadurch entstehen 4 Atome Natron, welche sich mit 4 Atome nicht zersetzter Klee säure verbinden, und 8 Atome Kohlenoxyd. Von diesen entweichen 3 Atome als Gas, und 5 Atome geben an 1 Atom Natrium 1 Atom Sauerstoff, wodurch 1 Atom krokonsaures Natron gebildet wird.

Die Zersetzung des Kleeäthers durch Kalium oder Natrium ist auch in anderer Beziehung nicht ohne Interesse. Sie scheint mir wesentlich zur Entscheidung der Frage beizutragen, ob der Aether ein Hydrat des ölbildenden Gases oder ein Oxyd des hypothetischen Aethyls sey. Die leichte Zersetzbarkeit des Kleeäthers durch Kalilösung ist bekannt. Es bildet sich dabei Weingeist und kleesaures Kali. Wäre der Aether ein Hydrat des ölbildenden Gases, so läßt sich nicht recht einsehen, warum bei der Einwirkung des Kleeäthers auf Kalium nicht das Hydratwasser des Aethers zersetzt, nicht trocknes kleesaures Kali, und entweder C_4H_{10} oder $C_4H_8 + H_2$ entwickelt wird, zumal da die Kleesäure eine sehr starke Säure ist. Die Zersetzung der Kleesäure aber scheint ganz natürlich, wenn man den Aether als ein Oxyd betrachtet.

In der Reihe der Aetherarten, welche Gmelin mit dem Namen *Wasserstoffnaphtha* bezeichnet, fehlten noch mehrere Glieder, so die Schwefel-, Selen-, Cyan-Verbindung. Ich habe diese Verbindungen dargestellt, und dadurch diese Lücken ausgefüllt. Eine ausführliche Beschreibung sämmtlicher Körper werde ich nächstens mittheilen. Diese Aetherarten erhält man sehr leicht mittelst des Kleeäthers. Z. B. die Schwefelverbindung auf folgende Weise: Man destillirt Kleeäther über fein geriebenes Einfach-Schwefelkalium, und wenn die übergegangene Naphtha die Lösung des Schwefelkaliums noch trüben sollte, muß die Destillation über Schwefelkalium wiederholt werden. Sie ist leichter als Wasser, besitzt einen äußerst unangenehmen Geruch, und verbrennt mit

blauer Farbe, wie reiner Schwefel. Diese Schwefelnaphta verhält sich zu Zeise's Mercaptan wie der Aether zum Alkohol. Auf ähnliche Weise läßt sich Cyannaphta, Selennaphta, Schwefelcyannaphta etc. darstellen.

Ich halte es für zeitgemäß, und um Irrungen vorzubeugen für nothwendig, daß eine Aenderung in der Nomenclatur der Aetherarten vorgenommen werde. So kann man unter Cyanäther den von Liebig und Wöhler dargestellten, so wie auch den von mir entdeckten verstehen. Es scheint mir nicht unpassend, die Verbindungen, in welchen Chlor, Brom, Jod, Schwefel etc. vorkommen, als Aethylverbindungen anzusehen, den Namen Aether aber für die bestehen zu lassen, welche eine Sauerstoffsäure enthalten. Das Aethyl (C_2H_5) würde sich dann zum einfachen Aether (gewöhnlichem Schwefeläther) verhalten wie das Kalium zum Kali, und die Verbindungen des Aethyls mit Chlor, Brom etc. ständen in demselben Verhältnisse zu den zusammengesetzten Aetherarten, wie die Haloïdsalze des Kaliums zu den Sauerstoffsalzen desselben Metalls. Ich werde mich in meiner Abhandlung über die angedeuteten neuen Verbindungen dieser Bezeichnungen bedienen.

Berichtigungen zu des Verfassers Abhandlung über das Spiroyl, im Bd. XXXVI dies. Annalen.

- S. 396 Z. 13 v. u. statt schwefelsaures lies kohlenaures Kali.
- 397 Z. 10 v. o. st. Chromeisen l. Chloreisen.
- 400 Z. 16 v. u. beiden l. Basen.
- 400 Z. 14 v. u. nach *seyn*, ist einzuschalten; *anzunehmen*.