

# ANNALEN DER PHARMACIE.

---

XIV. Bandes zweites Heft.

---

## Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

---

### Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols;

von *Justus Liebig*.

---

Vor einiger Zeit (diese Annalen Bd. V. S. 25) habe ich eine Analyse einer eigenthümlichen ätherartigen Flüssigkeit bekannt gemacht, zu welcher mich der Entdecker derselben veranlaßt hatte, sie wurde von ihm zuerst unter dem Namen Sauerstoffäther beschrieben. Döbereiner gab zwei Methoden zu ihrer Darstellung an, nach der frühesten hatte er diesen Körper durch Destillation von Schwefelsäure, Manganhyperoxyd und Alkohol, und nach einer späteren durch Oxydation von Alkohol bei Mitwirkung von Platinschwarz erhalten.

Als ein Hauptkennzeichen dieser Substanz hatte Döbereiner beobachtet, daß sie, mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt, sich in einen gelben oder braunen harzähnlichen Körper verwandelt, und daß sie von concentrirter Schwefelsäure augenblicklich verkohlt wird.

Die mir von Döbereiner mitgetheilte Flüssigkeit verhielt sich gegen Kali und Schwefelsäure ganz so, wie von ihm angegeben worden war; aber sie zeigte sich in meinen

Versuchen als ein Gemenge von zwei ungleich flüchtigen Substanzen, von denen die eine, die flüchtigere, mit Kali sogleich das gelbe Harz bildete, während die andere unter denselben Umständen erst bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff braun wurde und zu dem nämlichen Zersetzungsproduct Veranlassung gab.

Ich habe die letztere Flüssigkeit Acetal genannt.

Der berühmte Entdecker des Acetals theilte mir damals gleichzeitig mit, daß sein Sauerstoffäther mit Ammoniakgas eine weiße krystallinische Verbindung bilde; ich konnte sie beim Zusammenbringen dieses Gases mit Acetal nicht erhalten. Mein ausgezeichnete Freund setzte mich nun kürzlich durch eine neue Sendung von Sauerstoffäther und durch Mittheilung einer kleinen Portion der von ihm entdeckten Ammoniakverbindung in den Stand, meine früheren Versuche wieder aufzunehmen. Ich überzeugte mich sehr bald, daß die in dem Sauerstoffäther enthaltene flüchtigere Substanz allein die Fähigkeit besaß, mit Ammoniak die eben erwähnte feste krystallinische Verbindung zu bilden, und daß diese Eigenschaft einer bis jetzt unbekannten äußerst flüchtigen Materie angehört, die ich jetzt unter dem Namen *Aldehyd* näher beschreiben will.

### Aldehyd.

Der Aldehyd wird aus seiner Ammoniakverbindung durch Destillation mit verdünnten Säuren gewonnen. Die Darstellung dieser Ammoniakverbindung muß also der des Aldehyds vorausgehen, und ich beschreibe sie aus diesem Grunde zuerst.

Der Aldehyd entsteht auf die mannigfaltigste Weise, man kann ihn aus Aether und aus Alkohol erhalten.

Die Entstehung des Aldehyds aus Aether ist ganz merkwürdig. Wenn man Dämpfe von wasser- und alkohol-freiem Aether durch eine weite, mit groben Glasstücken

angefüllte glühende Glasröhre treibt, so zerfallen sie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Wasser; man bemerkt dabei einen kaum wägbaren Absatz von Kohle.

Leitet man diese Zersetzungsproducte durch ein passendes Gefäß, was zur Hälfte mit Aether angefüllt und wohl abgekühlt ist, so bleibt der Aldehyd in dem Aether aufgelöst. Wenn man nun von Zeit zu Zeit, ohne den Gang der Operation zu unterbrechen, den vorgeschlagenen Aether mit Ammoniakgas sättigt, das man, um es von allem Wasser zu befreien, durch eine mit gebranntem Kalk und geschmolzenem Kalihydrat angefüllte Röhre vorher geleitet hat, so sieht man bald die Wände und den Boden des Gefäßes mit durchsichtigen und glänzenden Krystallen von Aldehydammoniak sich bedecken. Diese Krystalle hat man ganz rein, wenn man sie durch Pressen zwischen Papier von etwas anhängendem Wasser befreit und an der Luft trocknen läßt.

Auf diesem Wege ist es zuerst gelungen, diese Verbindung rein zu erhalten; eine Quantität von 20 — 30 Grammen, die man nach diesem Verfahren in 18 — 24 Stunden darstellen konnte, gab hinreichende Mittel an die Hand, um seine hauptsächlichsten Eigenschaften auszumitteln, und nach einer näheren Kenntniß derselben war es leicht, es in allen den Körpern aufzusuchen, in denen es als Bestand- oder Gemengtheil enthalten seyn könnte.

Durch Destillation von verdünntem Alkohol mit Schwefelsäure und Manganhypoxyd oder schwefelsaurer Chromsäure kann man das Aldehydammoniak am leichtesten und in jeder Menge erhalten. Ein Gemisch von 4 Weingeist von 80 pCt., 6 Manganhypoxyd, 6 Schwefelsäure und 4 Wasser wird der Destillation unterworfen. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd neben Weingeist und einigen andern Producten über, auf deren nähere Untersuchung ich später zurückkommen will. Es entwickelt sich bei dieser

Destillation *Kohlensäure*, aber nicht mehr als die übergehende Flüssigkeit aufgelöst behalten kann. Der Aldehyd ist ausnehmend flüchtig, und man hat deshalb besondere Sorgfalt auf die Abkühlung zu verwenden, wenn man nicht großen Verlust erleiden will.

Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren; dies findet Statt, wenn etwa 6 Theile übergegangen sind.

Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewicht Chlorcalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade drei Theile davon ab. Das Uebergegangene wird über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium zum zweitenmal rectificirt, so daß man zuletzt  $1\frac{1}{2}$  Th. von Wasser ganz und von Weingeist und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Product dieser Operationen muß nun mit Ammoniakgas gesättigt werden; man könnte letzteres geradezu hineinleiten, aber in diesem Fall würde die vollständige Sättigung nur schwierig zu erreichen seyn, weil die Flüssigkeit bald zu einem krystallinischen Brei gestehen würde.

Es ist besser, das Destillat mit seinem doppelten Volumen Aether zu mischen und alsdann Ammoniakgas hineinzu-leiten. Bei der Verbindung des Aldehyds mit Ammoniak entwickelt sich viel Wärme, man muß deshalb das Gemisch mit kaltem Wasser umgeben. Zwischen dem Apparate, woraus sich Ammoniak entbindet, und der Flüssigkeit, die man damit sättigen will, muß man eine Sicherheitsflasche oder irgend eine Vorrichtung anbringen, wodurch dem Zurücksteigen des Aldehyds in den Ammoniak-Apparat vorgeheugt wird; denn die Absorbtion geht mit einer solchen Schnelligkeit vor sich, daß sich ein Unfall der Art sonst nicht vermeiden läßt.

In dem Maaße nun, als die Flüssigkeit Ammoniak auf-

genommen hat, sieht man sie trüb werden und eine sehr große Menge von durchsichtigen farblosen Krystallen zu Boden fallen. Diese Krystalle sind Aldehydammoniak, das man zwei- bis dreimal mit reinem Aether abzuwaschen hat, um es vollkommen rein zu haben.

Man kann dieselbe Verbindung aus Alkohol erhalten, wenn man ihn im verdünnten Zustande mit Chlorgas unter beständiger Abkühlung sättigt. Nachdem sich der Chlorgeruch verloren hat, destillirt man die Flüssigkeit; wenn etwa  $\frac{1}{10}$  übergegangen ist, so wechselt man die Vorlage, denn was von da an kommt, ist reiner Weingeist, den man aufs Neue mit Chlor sättigen und auf die nämliche Art behandeln kann.

Das Destillat, was zuerst übergegangen ist, rectificirt man mehrmals über Chlorcalcium, bis es so weit vom Wasser befreit ist, daß es sich mit Aether vermischen läßt. Nach der Sättigung mit Ammoniakgas erhält man daraus eine reichliche Menge Aldehydammoniak.

Diese Methode wäre nicht unvortheilhaft, wenn die Beseitigung einer außerordentlichen Menge Chlorwasserstoffsäure, die sich dabei erzeugt, nicht unangenehm wäre.

Wenn man 1 Theil Weingeist von 80 pCt. mit 2 Th. Wasser verdünnt, auf die eben beschriebene Weise mit Chlor zerlegt, so erhält man außer Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure kein anderes Product, namentlich keine Chlorverbindung.

In dem gewöhnlichen sogenannten schweren Salzäther ist eine sehr reichliche Menge Aldehyd enthalten.

Wenn man ein Gemisch von 3 Th. Weingeist von 80 pCt. und 2 Th. Salpetersäure von 1,25 der Destillation unterwirft und das Product derselben im Wasserbade rectificirt, so erhält man eine große Ausbente an Salpeteräther, der mit Ammoniakgas gesättigt sich in zwei Schichten trennt, von denen die untere eine concentrirte Lösung von Aldehydammoniak in Wasser ist.

Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkoholdämpfe gebildet.

Wenn man die hierbei gebildete Essigsäure, Acetal und Aldehyd enthaltende Flüssigkeit durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk und Rectification von der Säure befreit, und das Rectificat mit Chlorcalcium sättigt, so scheidet sich, wie Döbereiner beschrieben hat, das aldehydhaltige Acetal in Gestalt einer oben aufschwimmenden ätherartigen Flüssigkeit ab. Diese Flüssigkeit gibt nun, mit Ammoniakgas gesättigt, sehr schöne und wohlausgebildete Krystalle von Aldehydammoniak; ich habe schon erwähnt, daß diese Verbindung auf die eben beschriebene Art vor drei Jahren von Döbereiner zuerst erhalten worden ist.

Die Darstellung des Aldehyds aus der Ammoniakverbindung ist sehr leicht: Man löst 2 Th. Aldehydammoniak in seinem gleichen Gewicht Wasser, bringt diese Auflösung in eine Retorte und vermischt sie mit 3 Schwefelsäure, welche man mit 4 Th. Wasser vorher verdünnt hat.

Bei gelinder Erwärmung im Wasserbade entwickelt sich der Aldehyd unter lebhaftem Aufbrausen; man unterbricht die Destillation, wenn das Wasser im Wasserbade anfängt zu sieden. \*)

Das Product der Destillation ist wasserhaltiger Aldehyd. Man bringt ihn mit seinem gleichen Volumen Chlorcalcium in groben Stücken in eine trockene Retorte und rectificirt im Wasserbade. Man hat beim Zusammenbringen des Aldehyds

---

\*) Die Condensation und Destillation des Aldehyds läßt sich seiner Flüchtigkeit wegen in den gewöhnlichen Destillirgeräthschaften ohne großen Verlust nicht ausführen; ich will in dem nächsten Hefte dieser Annalen einen einfachen und bequemen Destillirapparat beschreiben, welcher seit sechs Jahren in dem hiesigen Laboratorium im Gebrauch ist und der bei den meisten Destillationen vortreffliche Dienste leistet.

mit Chlorcalcium auf äussere Abkühlung bedacht zu nehmen, weil die durch Verbindung des Chlorcalciums mit Wasser freiwerdende Wärme hinreicht, um den abgeschiedenen Aldehyd in's Kochen zu bringen und einen Theil davon zu verflüchtigen.

Man erhält völlig reinen Aldehyd, wenn das Rectificat zum zweitenmal über gepulvertes Chlorcalcium im Wasserbade destillirt wird. Bei dieser zweiten Destillation ist aller Aldehyd übergegangen, wenn die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf 30° gestiegen ist.

Reiner Aldehyd ist eine farblose, wasserhelle, sehr leichtflüssige Flüssigkeit von 0,790 spec. Gewicht, er siedet bei 21,8° C., und zeichnet sich durch einen eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch aus. Beim Einathmen seines Dampfes verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit Luft zu schöpfen, er erzeugt eine Art Brustkrampf.

Mit Wasser ist er in jedem Verhältniss unter Erwärmung mischbar; versetzt man dieses Gemisch mit Chlorcalcium, so scheidet sich der Aldehyd in Gestalt einer oben aufschwimmenden klaren Schicht von dem Wasser wieder ab; gegen Alkohol und Aether verhält er sich wie gegen Wasser, durch Schütteln mit Wasser kann er von dem Aether nicht getrennt werden. Durch seine Verbindung mit Wasser und Alkohol wird seine Flüchtigkeit sehr vermindert. Die Auflösungen des Aldehyds in Wasser, Alkohol oder Aether haben nicht die geringsten Wirkungen auf Pflanzenfarben.

Der Aldehyd ist leicht entzündlich und brennt mit blasser leuchtender Flamme. In einem mit Luft gefüllten Gefässe aufbewahrt, absorhirt er Sauerstoffgas und verwandelt sich nach und nach in die stärkste Essigsäure, ganz besonders schnell geschieht dies bei Mitwirkung von Platinschwarz; bringt man einen Tropfen davon in ein mit feuchter Luft angefülltes Gefäss, so bemerkt man augenblicklich den durchdringenden

Geruch der Essigsäure. Er löst Schwefel, Phosphor und Iod auf, letzteres mit brauner Farbe, ohne bemerkbare Zeichen von Veränderung.

Chlor und Brom werden unter starker Wärmeentwicklung und Erzeugung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure aufgenommen. Der Aldehyd wird dadurch, wie es scheint, in Chloral und Bromal verwandelt.

Verdünnte Salpetersäure mit Aldehyd erwärmt, wird zersetzt unter Entwicklung von salpetriger Säure und unter Bildung von Essigsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt wird er augenblicklich dunkelbraun, sodann schwarz und dick.

Sein Verhalten gegen Kali und Silberoxyd ist charakteristisch.

Erwärmt man wässrigen Aldehyd mit Kali, so wird die Flüssigkeit sogleich gelblich trübe, nach einigen Augenblicken scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine rothbraune harzartige Materie ab, welche sich in lange Fäden ziehen läßt; ich will diese Substanz Aldehydharz nennen, obwohl der Name *Harz* vielleicht wenig passend ist.

Mit Silberoxyd und Wasser anfänglich schwach, nachher bis zum Kochen erhitzt, wird dieses theilweise sogleich reducirt; diese Reduction ist mit einer besondern Erscheinung begleitet: das wiederhergestellte Metall überzieht nämlich die Glasröhre, worin der Versuch am besten angestellt wird, mit einem spiegelglänzenden Ueberzug, und dies beweist, daß hierbei keine Art von Gasentwicklung stattfindet, die man überdies auch nicht bemerkt. Nachdem die Reduction vor sich gegangen ist, hat man in der wässrigen Flüssigkeit ein Silbersalz, das sich ohne Zersetzung unter Reduction des aufgelösten Silbers nicht abdampfen läßt. Wird diese Flüssigkeit kalt mit so viel Barytwasser vermischt, daß alles Silber als Oxyd gefällt ist, und wird nun das niedergefallene Silberoxyd in der näm-



lichen Flüssigkeit, also mit dem neuentstandenen Barytsalz aufs Neue erhitzt, so wird es ohne Gasentwicklung vollständig zu Metall reducirt; wird diese Flüssigkeit nun mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bildet sich bald eine Menge blättriger glänzender Krystalle von essigsauerm Silberoxyd, und auſser Essigsäure bemerkt man hierbei kein anderes Product. Durch Kochen des Barytsalzes mit Silberoxyd ist demnach die mit Baryt verbundene Säure unter Aufnahme von Sauerstoff in reine Essigsäure übergegangen.

Ganz die nämlichen Erscheinungen beobachtet man, wenn man wässerigen Aldehyd, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt, und die hierbei stattfindende charakteristische Reduction des Silberoxyds gibt das einfachste und leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart auch der kleinsten Mengen von Aldehyd in Flüssigkeiten, in denen man ihn vermuthet, nachzuweisen. Auf diesem Wege kann man sich augenblicklich von dem Vorhandenseyn des Aldehyds in dem Salpeteräther oder schweren Salzäther überzeugen.

Ich habe noch einer besonderen Veränderung zu erwähnen, deren, unter Umständen, die mir bis jetzt unbekannt sind, der Aldehyd unterliegt; ich habe nämlich gesehen, daß in den Gefäßen, worin er aufbewahrt wird, und zwar in dem Aldehyd selbst, sich lange, klare, durchsichtige Krystalle in 4seitigen Prismen bilden, welche sich eine Zeitlang beständig vermehren, so daß die Flüssigkeit zuletzt mit einem Netzwerk von feinen Krystallen angefüllt ist. Diese Krystalle sind wenig flüchtig, sie schmelzen noch nicht bei 100°, bei höherer Temperatur sublimiren sie vollständig in weißen durchsichtigen, sehr glänzenden Nadeln; die Krystalle sind ziemlich hart und lassen sich leicht in Pulver verwandeln, sie sind brennbar und geruchlos, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig oder unauflöslich. Ich habe einige Tropfen

des Aldehyds, worin sie sich zu bilden anfangen, in eine graduirte Röhre mit Sauerstoffgas gebracht und dem Sonnenlicht ausgesetzt, nach 3—4 Tagen war die Röhre inwendig mit feinen Krystallen bedeckt, und das Volumen des Sauerstoffgases hatte beträchtlich abgenommen. Hiernach scheint der Einfluss des Sauerstoffs bei ihrer Bildung nicht zu verkennen seyn, ich bin aber durch eine andere Beobachtung wieder zweifelhaft geworden. Eine große Quantität Aldehyd wurde, um es ohne Verlust aufbewahren zu können, in 6 weite, in eine lange Spitze ausgezogene Glasröhren vertheilt und die Röhren zugeschmolzen. Von diesen 6 Röhren sind 5 vollkommen unverändert geblieben, in einer einzigen hat sich nach 8 Tagen, und zwar über Nacht, ein Netzwerk von Krystallen gebildet, die sich nach ihrer Bildung nicht weiter vermehrt haben. Ich bin im Zweifel darüber, ob der Aldehyd, der in der bezeichneten Röhre enthalten war, das bei seiner Rectification zuerst oder zuletzt Uebergangene gewesen ist; jedenfalls ist in dem Aldehyd, nachdem sich diese Krystalle gebildet haben, ein Gehalt einer andern weniger flüchtigen Flüssigkeit, die eine große Aehnlichkeit mit Acetal besitzt, bemerkbar.

Die Analyse des Aldehyds liefs sich auf die gewöhnliche Art ohne Schwierigkeit bewerkstelligen; doch ist es bei seiner großen Flüchtigkeit schwer, einen kleinen Verlust bei dem Einbringen in die Verbrennungsröhre zu vermeiden, da die Glaskügelchen nicht zugeschmolzen, sondern offen mit dem Kupferoxyd geschichtet werden mußten; es ist übrigens keine der bekannten Vorsichtsmafsregeln vernachlässigt worden.

I. 0,3238 Grm. lieferten 0,260 Wasser u. 0,630 Kohlensäure

II. 0,3355    »    »    0,272    »    » 0,663    »

III. 0,420    »    »    0,340    »    » 0,831    »

Diese Analysen geben für 100 Theile Aldehyd:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	53,798	54,6423	54,711
Wasserstoff	8,956	9,0081	8,991
Sauerstoff	37,245	36,3506	36,198

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

		in 100
4 At. Kohlenstoff	305,748	55,024
8 » Wasserstoff	49,918	8,983
2 » Sauerstoff	200,000	35,993
1 At. Aldehyd	555,666	

Als Controle zu dieser Analyse habe ich das spec. Gewicht des Aldehyddampfes nach der Methode von Dumas, welche eben so bequem als leicht auszuführen ist, bestimmt. Der Ballon mit Aldehyd wurde in einen großen Behälter mit warmem Wasser gebracht, in welchem sich die Temperatur während der Dauer des Versuchs nicht merklich änderte.

Gewicht des Ballons mit trockener Luft	48,332 Grm.
Gewicht des Ballons mit Aldehyddampf	48,471
Rauminhalt des Ballons	289,5 C. C.
Temperatur der Luft	12,8°
Temperatur der Dampfes	53,5°
Barometerstand	27" 9"',3

*Spec. Gewicht des Aldehyddampfes 1,532.*

Daraus geht denn hervor, daß in 1 Vol. Aldehyddampf bei 0° und 28" B. enthalten ist:

1 Vol. Kohlenstoff	0,84279
2 » Wasserstoff	0,13760
1/2 » Sauerstoff	0,55130
1 Vol. Aldehyddampf	1,53169

Man wird leicht bemerken, daß der Aldehyd die nämliche Zusammensetzung besitzt, wie der Essigäther, nur ist das spec. Gewicht seines Dampfes um die Hälfte kleiner. Das

Atomgewicht des Aldehyds ist, wie man in dem Folgenden sehen wird, aus seiner Ammoniakverbindung abgeleitet.

### Aldehydammoniak.

Die Darstellung dieser Verbindung ist in dem Vorhergehenden beschrieben worden; man erhält sie direct, wenn man Ammoniakgas in reinen Aldehyd leitet, beide verbinden sich sogleich und unter Erwärmung zu einer festen weißen krystallinischen Masse.

Das Aldehydammoniak bildet spitze Rhomboëder, deren Endkantenwinkel ohngefähr  $85^\circ$  beträgt und die an den Endkanten häufig durch die Flächen des ersten spitzeren Rhomboëders gerade abgestumpft vorkommen \*). Die Krystalle sind farblos, sehr durchsichtig, glänzend, von starkem Lichtbrechungsvermögen, von der Härte des Rohrzuckers, so daß sie sich in Pulver zerreiben lassen; sie besitzen einen eigenthümlichen ammoniakalischen terpentinähnlichen Geruch, sie sind flüchtig, leicht entzündlich; sie schmelzen bei  $70-80^\circ$  und destilliren bei  $100^\circ$  unverändert; ihr Dampf röthet Curcuma, und ihre Auflösung in Wasser reagirt alkalisch; durch Säuren, selbst durch Essigsäure werden sie zerlegt, es entsteht ein Ammoniaksalz unter Freiwerden von Aldehyd; sie lösen sich in jeder Menge in Wasser, etwas weniger in Alkohol auf, und sind in Aether schwerlöslich. An der Luft, besonders im Lichte, werden die Krystalle gelb und nehmen einen Geruch nach verbrannten Thierstoffen an. Wird die gelbgewordene Verbindung im Wasserbade destillirt, so geht blendendweißes Aldehydammoniak über und es bleibt ein

---

\*) Herr Prof. Gust. Rose, welcher die Güte hatte, sich der Bestimmung der Krystalle zu unterziehen, konnte sie nicht genauer geben, weil die übersandten Krystalle durch Verdunstung ihren Glanz verloren und die Flächen sich abgerundet hatten.

brauner, in Wasser löslicher Rückstand, worin essigsäures Ammoniak und ein anderes Ammoniaksalz enthalten ist.

Besonders schöne und grofse Krystalle von Aldehydammoniak erhält man, wenn ihre concentrirte Auflösung in Alkohol mit Aether vermischt und ruhig stehen gelassen wird; auch wenn man diese Verbindung in Acetal oder Essigäther in der Wärme auflöst und langsam erkalten läfst.

Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Aldehydammoniak ähnlich wie der Aldehyd. Mit Wasser und Silberoxyd erwärmt entwickelt sich Aldehyd, was sich entzünden läfst, und Ammoniak, das man an seinen Reactionen leicht erkennt; ein Theil des Silberoxyds wird unter den früher beschriebenen Erscheinungen reducirt, und die Flüssigkeit enthält, nach Beendigung aller Reaction, neben freiem Ammoniak ein Silbersalz, vollkommen identisch mit dem früher erwähnten. Setzt man Baryt zu und erwärmt die Flüssigkeit, so wird das niedergefallene Silberoxyd gänzlich reducirt, und nach Entfernung des Ammoniaks durch Verdampfen und des überschüssigen Baryts durch Zusammenbringen der Flüssigkeit mit Kohlensäure, hat man in der Auflösung reinen essigsäuren Baryt.

Die Analyse des Aldehydammoniaks gab folgende Resultate:

- I. 0,400 Aldehydammoniak lieferten 0,413 Wasser und 0,567 Kohlensäure.
  - II. 0,600 Aldehydammoniak lieferten 0,618 Wasser und 0,856 Kohlensäure.
  - III. 0,500 Aldehydammoniak lieferten 0,515 Wasser und 0,716 Kohlensäure.
- 0,1425 gaben bei 17,8° und 27" 9,5" 136 C. C. Gas.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,8173	39,8465	39,679
Wasserstoff	11,4722	11,4444	11,444
Stickstoff	23,0081	23,0141	22,970
Sauerstoff	25,7924	25,6950	25,907

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

		in 100
4 Atome Kohlenstoff	305,750	39,7004
14 » Wasserstoff	87,357	11,3428
2 » Stickstoff	177,036	22,9874
2 » Sauerstoff	200,000	25,9694
1 At. Aldehydammoniak	770,143	

oder

		in 100
1 At. Aldehyd	$C_4 H_8 O_2$	555,666
2 » Ammoniak	$2 N H_3$	214,474
1 At. Aldehydammoniak		770,140

Wenn man eine concentrirte Auflösung von Aldehydammoniak mit einer gleichfalls concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein blendend-weißer, sehr feinkörniger Niederschlag, welcher leicht in Wasser, aber schwerlöslich in Alkohol ist, und den man mithin durch Waschen mit Weingeist rein erhalten kann.

Wenn man die Auflösung des wohlausgewaschenen Niederschlags schwach erwärmt, so erfolgt, unter Freiwerden von Aldehyd, Reduction von einem Theil des Silberoxyds; erhöht man die Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich salpetrige Säure, vermischt man sie mit Kalk, so entwickelt sich Ammoniak. Der Niederschlag enthält demnach Aldehyd, Ammoniak, Salpetersäure und Silberoxyd.

0,367 Th. hinterliessen	0,153	metallisches Silber
0,301 »	»	0,126 » »
0,231 »	»	0,097 » »
<hr/>	<hr/>	
100 »	»	41,77 » »

- I. 0,4068 der Silberverbindung lieferten 0,156 Wasser und 0,281 Kohlensäure.  
 II. 0,348 der Silberverbindung lieferten 0,127 Wasser und 0,239 Kohlensäure.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	19,098	18,990
Stickstoff		
Wasserstoff	4,260	4,155
Silber	41,777	41,777
Sauerstoff		

Ich habe vergebens versucht, nach irgend einer der bekannten Methoden den Stickstoff dieser Verbindung zu bestimmen; die Bildung von Stickstoffoxydgas konnte nie vermieden werden.

Aus dem Silbergehalt berechnet ergibt sich als Atomgewicht dieser Verbindung die Zahl 6468,...., und aus den gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen geht hervor, daß

16 At. Kohlenstoff und 44 At. Wasserstoff auf  
 2 At. Silberoxyd

darin enthalten sind. Der Kohlenstoffgehalt entspricht 4 At. Aldehyd.

**Ueber die Producte, welche die Bildung des Aldehyds bei seiner Darstellung aus Aether begleiten.**

Ich habe in dem Vorhergehenden erwähnt, daß Aetherdämpfe, durch eine rothglühende Glasröhre geleitet, vollständig, ohne Absatz von Kohle, in Aldehyd, in Wasser und in

ein brennbares Gas zerlegt werden. Ich habe dieses Gas einigen Versuchen unterworfen, in der Absicht, um über diese Zersetzung Aufschluß zu erhalten.

Das Gas brennt angezündet mit leuchtender Flamme, es ist von Aetherdampf begleitet, von dem es leicht befreit werden kann, wenn man es durch concentrirte Schwefelsäure streichen läßt.

Die Schwefelsäure absorbiert den Aetherdampf vollkommen, man kann sich ihrer in allen Fällen mit Zuversicht bedienen, wo es sich darum handelt, Aetherdampf von einem Gase zu trennen, was von der Säure keine Aenderung erleidet; man kann sich von der Begierde, mit welcher der Aetherdampf absorbiert wird, leicht durch folgenden Versuch überzeugen: Bringt man nämlich einige Tropfen Aether in die Leere eines Barometers, so fällt, indem er verdampft, je nach der Temperatur der Umgebung, das Quecksilber um 15—16 Zoll herab. Wird nun jetzt in diesen lediglich mit Aetherdampf angefüllten Raum etwas concentrirte Schwefelsäure gebracht, so nimmt das Quecksilber augenblicklich seinen früheren Standpunkt wieder ein.

Da das brennbare Gas außer Wasserstoff und Kohlenstoff keinen andern Bestandtheil enthalten konnte, so war die Analyse desselben sehr leicht. Von Wasser und Aetherdampf auf die angegebene Weise befreit, ließ man es über glühendes Kupferoxyd streichen und sammelte die Producte wie gewöhnlich.

Man erhielt auf 0,905 Grm. Kohlensäure 0,489 Wasser oder auf 0,250 Kohlenstoff 0,05433 Wasserstoff, entsprechend in 100 Theilen:

82,3 Kohlenstoff
17,6 Wasserstoff
<hr/>



Der Kohlenstoff dieses Gases verhält sich zu seinem Wasserstoff, den Atomen nach, wie 2:5 oder wie 4:10. Dieses Verhältniß ist das nämliche wie im Aether.

Wird dieses Gas mit Chlor zusammengebracht, so erleidet es im Dunkeln nach einigen Stunden eine Verdichtung, im Sonnenlicht entsteht augenblicklich eine Explosion.

Das Verhalten zu dem Chlor war nicht geeignet, Aufschluß über die Frage zu geben, ob dieses Gas eine eigenthümliche Kohlenwasserstoffverbindung oder ein Gemenge von ölbildendem Gas mit Grubengas ist, aber sein Verhalten zu Antimonsuperchlorid entschied sehr bald zu Gunsten der letzteren Meinung.

Das Antimonsuperchlorid \*) ist ein vortreffliches Mittel, um ölbildendes Gas vollständig von andern Gasarten zu trennen, welche davon keine Veränderung erleiden; man kann es als flüssiges Chlor betrachten, was bei weitem leichter und bequemer zu handhaben und energischer in seinen Wirkungen ist, als das gasförmige.

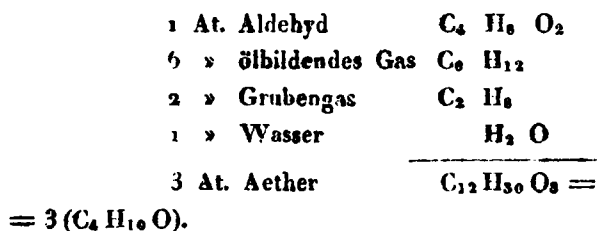
Das oben erwähnte Kohlenwasserstoffgas liefs man zuerst durch einen Kaliapparat, der mit Kalilauge, sodann durch einen zweiten gröfseren, der mit concentrirter Schwefelsäure, und zuletzt durch einen dritten streichen, der mit Antimonsuperchlorid angefüllt war. In dem letzteren wurden  $\frac{3}{4}$  von seinem Volumen augenblicklich absorbirt (nämlich von 4 Gas-

---

\*) Das Antimonsuperchlorid erhält man bekanntlich, wenn man Antimon in trockenem Chlorgas verbrennt. Bequemer kann man es in jeder beliebigen Menge erhalten, wenn man durch gewöhnliche Spiesglanzbutter, die man bis zum Schmelzen vorher gelinde erwärmt hat, Chlorgas streichen löst; es wird in außerordentlich grofser Menge aufgenommen. Die Spiesganzbutter wird immer flüssiger, zuletzt mufs man äufsere Abkühlung anwenden.

blasen 3). Nachdem dieser Versuch zwei Stunden lang fortgesetzt worden war, destillirte man von dem Antimonsuperchlorid eine gewisse Portion ab, und man erhielt beim Vermischen desselben mit Wasser eine reichliche Portion Chlorkohlenwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases). Das von dem Antimonsuperchlorid nicht absorbirte Gas verhielt sich völlig wie Grubengas.

Bei der Zersetzung der Aetherdämpfe durch eine nicht sehr hohe Temperatur erhält man mithin:



Es versteht sich von selbst, daß bei höheren Temperaturen die Menge des Grubengases wächst, indem das ölbildende Gas in diesem Fall unter Absatz von Kohle zerlegt wird.

Ich darf bei dieser Gelegenheit die Meinung einiger Chemiker nicht unberührt lassen, welche eine Zersetzbarkeit des ölbildenden Gases durch Schwefelsäure voraussetzen; ich habe in einer früheren Arbeit zu beweisen gesucht, daß das ölbildende Gas mit Schwefelsäure keine besondere Art von Verbindung einzugehen vermag, daß es sich gegen diese Flüssigkeit ähnlich wie andere Gasarten verhält, und um mir ein zu diesen Versuchen geeignetes Gas zu verschaffen, habe ich es vor seiner Anwendung durch concentrirte Schwefelsäure streichen lassen, hauptsächlich um es von dem begleitenden Aetherdampf zu befreien. Man hat mir eingeworfen, daß es noch in Frage stehe, ob das ölbildende Gas in diesem Versuch durch die Schwefelsäure nicht eine Veränderung erlitten

habe. Wenn man sich nun erinnert, daß das ölbildende Gas im Moment seines Freiwerdens mit einem sehr großen Ueberschuß von Schwefelsäure und zwar bei einer ziemlich hohen Temperatur in Berührung kommt, so wird man eine Zersetzung des Gases durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur kaum wahrscheinlich finden. Ich habe Herrn Regnault bei seinen Versuchen über das Oel des ölbildenden Gases (S. 22 ff. dieses Bandes der Annalen) veranlaßt, das ölbildende Gas zu analysiren, nachdem es durch Kalilauge und durch einen mit concentrirter Schwefelsäure angefüllten Apparat geleitet worden war. Durch glühendes Kupferoxyd verbrannt erhielt er Wasser und Kohlensäure, genau in dem Verhältniß der bekannten Zusammensetzung dieses Gases,

Die Bildung des Oels in dem oben beschriebenen Versuch mit Antimonchlorid ist ein anderer directer Beweis, daß das ölbildende Gas weder mit Schwefelsäure eine Verbindung eingeht, noch davon im geringsten verändert wird.

### Ueber die Producte der Einwirkung von Schwefelsäure und Hyperoxyden auf Alkohol.

Wenn man Braunstein und Schwefelsäure mit verdünntem Alkohol destillirt, so ist Aldehyd dasjenige Product, welches zuerst und in größter Menge gebildet wird. Gleich von Anfang an bemerkt man eine schwache Entwicklung von Kohlensäure, die Flüssigkeit, welche übergeht, ist vollständig damit gesättigt. In dem Verlauf der Destillation bemerkt man aber neben dem erstickenden Geruch des Aldehyds einen sehr angenehmen nach Essigäther und Arrak, und wenn man bei diesem Zeitpunkt das Destillat mit Wasser mischt, so wird eine ätherartige Flüssigkeit abgeschieden, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Zu Ende der Destillation reagirt das Uebergehende sauer.

Man kann die ätherartige Flüssigkeit leicht und in Menge erhalten, wenn man bei den Rectificationen des Destillats über Chlorcalcium das zuletzt Uebergehende für sich sammelt und durch Schütteln mit Wasser von dem beigemischtem Wein-geist zu befreien sucht. Digerirt man die Flüssigkeit nun einige Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium und rectificirt mit der Vorsicht, das zuerst übergehende Aldehydbaltige besonders aufzufangen, so hat man sie ziemlich rein.

Sie besitzt einen angenehmen, dem Essig- und Ameisen-äther ähnlichen Geruch; ihr Siedpunkt ist anfänglich 65°, er steigt zuletzt bis auf 70°.

Durch die Verbrennung derselben mit Kupferoxyd wurde I. von 0,354 Grm. erhalten 0,354 Wasser und 0,743 Kohlensäure.

Eine andere Portion wurde, um sie von beigemischtem Aldehyd zu befreien, mit Ammonialgas gesättigt, sodann mit Wasser so lange geschüttelt, bis keine Reaction auf Curcuma-papier mehr bemerkbar war, und über Chlorcalcium im Wasserbade rectificirt. Von diesem II. lieferten 0,608 Grm. 1,332 Kohlensäure und 0,547 Wasser. In 100 hat man erhalten:

	von I.	von II.
Kohlenstoff	55,227	55,87
Wasserstoff	10,573	10,00
Sauerstoff	34,200	34,13

Diese Analysen stimmen bis auf 1 pCt. in dem Wassergehalt mit der Zusammensetzung des Essigäthers überein.

Ich habe diesen Aether einige Tage lang mit Kalilauge digerirt, wodurch er bis auf wenige Tropfen verschwand, die ganz den Geruch des gewöhnlichen Schwefeläthers besaßen; von diesem rührt wahrscheinlich der Ueberschuß in dem Wasserstoffgehalte der angegebenen Analysen her. Die Kalilauge hatte sich in diesem Versuch durchaus nicht braun gefärbt,

was beweist, daß kein Acetal vorhanden war. Das Kali wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist von 80 pCt. ausgezogen. Der Weingeist löste eine beträchtliche Menge eines leicht zerfließlichen Salzes auf, welches in allen seinen Reactionen sich als ein Gemenge von essigsaurem und ameisensaurem Kali zu erkennen gab.

Wurde die Auflösung davon mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul vermischt, so erstarrte sie sogleich zu einer krystallinischen glimmerartigen Masse, welche bei dem Erhitzen unter *Aufbrausen* schwarz wurde, eine gewisse Portion Metall fallen ließ, und davon abfiltrirt beim Erkalten eine reichliche Menge Krystalle von essigsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul gab.

Zu Ende der Destillation von Weingeist mit Braunstein und Schwefelsäure geht eine schwach saure Flüssigkeit über, sie ist von C. und L. Gmelin untersucht worden, beide fanden, daß es ein Gemenge ist von Ameisensäure mit Essigsäure; ich habe bei Behandlung derselben mit Bleioxyd eine Flüssigkeit erhalten, welche stark basisch reagirte, ohne Zweifel von basisch essigsaurem Bleioxyd, was sich gebildet hatte; nach Sättigung derselben mit Kohlensäure und Abdampfen bildeten sich die leicht erkennbaren glänzenden Nadeln des ameisensauren Bleioxyds; und durch Behandlung der Mutterlange mit Alkohol konnte essigsaures Bleioxyd davon getrennt werden.

Der Unterschied in den Beobachtungen Döbereiner's und der genannten Chemiker liegt darin, daß ersterer zu seinen Versuchen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul sich der zuerst übergehenden geistigen, stark aldehydhaltigen Flüssigkeit bediente, die übrigens nicht sauer reagirt. Die Menge von Ameisensäure und Essigsäure, die bei diesem Verfahren

gebildet werden, beträgt noch nicht  $\frac{1}{126}$  des angewandten Weingeistes; eine bei weitem größere Portion dieser Säuren ist als Essigäther, der die größte Menge ausmacht, und als Ameisenäther dem Destillate beigemischt.

Die Producte der Oxydation des Alkohols durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure sind demnach:

Kohlensäure  
Ameisensäure  
Ameisenäther  
Essigsäure  
Essigäther  
Aldehyd  
Spuren von Aether.

Ich bemerke ausdrücklich, daß das Acetal unter den Producten der Oxydation des Weingeistes durch Braunstein und Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden konnte; alle Beobachtungen schienen zu beweisen, daß es hierbei nicht gebildet wird.

Das Verhalten der Salpetersäure gegen Weingeist kann von dem des Braunsteins und der Schwefelsäure nicht verschieden seyn, abgesehen von den Producten, welche durch die Verbindung der salpetrigen Säure mit Aether oder durch die totale Zersetzung dieser Säure gebildet werden. Essigsäure ist eins dieser constanten Zersetzungsproducte, und neben Kohlensäure tritt hierbei stets die andere Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, die Kleeensäure, auf; Ameisensäure hat man darunter noch nicht bemerkt, obwohl es nicht unwahrscheinlich ist, daß sie hierbei ebenfalls gebildet wird. Man weiß, daß durch Destillation von Stärke mit verdünnter Salpetersäure eine reichliche Menge Ameisensäure erzeugt wird.

Andere organische Verbindungen werden sie gegen oxydirende Substanzen ähnlich verhalten, immer wird sich die

erste Wirkung auf das oxydabelste Element, auf den Wasserstoff erstrecken, und man kann einer ganzen Reihe von interessanten neuen Verbindungen entgegensetzen; Essiggeist und Holzgeist geben, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, eine ähnliche Reihe von Producten wie der Weingeist, aber ihre nähere Untersuchung muß andern überlassen bleiben.

### Ueber die Producte der Oxydation des Weingeistes bei Mitwirkung von Platinschwarz.

Wenn man unter einer hohen, oben mit einer kleinen Oeffnung versehenen Glasglocke über einer Schale mit Weingeist mehrere Uhrgläser von angefeuchtetem Platinschwarz vertheilt, so ist nach 14 Tagen bis 3 Wochen der Weingeist sauer geworden; neben Essigsäure haben sich hierbei noch einige andere Producte gebildet, von denen Acetal und Aldehyd die bekanntesten sind.

Wird die Flüssigkeit mit Kreide neutralisirt der Destillation unterworfen und das Destillat mit Chlorcalcium gesättigt, so scheidet sich eine leichte ätherartige Flüssigkeit ab, die ein Gemenge von drei Substanzen ist, nämlich von Essigäther, von Acetal und von Aldehyd.

Unterwirft man sie der Destillation, so fängt sie bei 54° an zu sieden, und gegen Ende derselben steigt der Siedpunkt bis auf 94°.

Destillirt man die Hälfte ab, so gibt das zuerst Uebergehende mit Ammoniakgas eine reichliche Menge Krystalle von Aldehydammoniak, während sich in dem zuletzt Uebergehenden beim Sättigen mit demselben Gas keine Spur dieser Verbindung zeigt. Daraus ergibt sich denn offenbar, daß man es hier nicht mit einer bestimmten chemischen Verbindung, sondern mit einem bloßen Gemenge von ungleich flüch-

tigen Substanzen zu thun hat. Die Abscheidung des Aldehyds ist sehr leicht, aber die vollkommene Trennung des Essigäthers von dem Acetal ist mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Von dem Vorhandenseyn des Essigäthers kann man sich leicht durch die Bildung von essigsaurem Alkali überzeugen, wenn man die minder flüchtige, von Aldehyd befreite Flüssigkeit mit wässerigem Ammoniak einige Tage in Berührung läßt. Kali kann man bei diesem Versuch nicht anwenden, weil durch seine Einwirkung auf das beigemischte Acetal andere Zersetzungsproducte entstehen, namentlich wird, bei Zutritt der Luft, Aldehydharz gebildet.

Digerirt man die ätherartige Flüssigkeit mit Chlorcalcium, so sieht man nach Entfernung von allem Weingeist und Wasser einen weißen pulverigen Niederschlag entstehen, der ohne Zweifel nichts anders als die Verbindung von Essigäther mit Chlorcalcium ist, die ich früher beschrieben habe.

Durch Mittheilung einer beträchtlichen Quantität der rohen ätherartigen Flüssigkeit hat mich Döbereiner in den Stand gesetzt, die Analyse des Acetals zu wiederholen. Es wurde dazu stets die Flüssigkeit angewendet, welche bei den zahlreichen Rectificationen über Chlorcalcium im Wasserbade bei 94 bis 95° überging. Das Acetal der zweiten Analyse war durch Sättigen mit Ammoniakgas und Waschen mit Wasser von Aldehyd befreit worden.

I. 0,468 lieferten 0,459 Wasser und 0,983 Kohlensäure

II. 0,4696    »    0,493    »    »    1,012    »

Diese Analysen geben für 100 Th. Acetal:

	I.	II.
Kohlenstoff	58,067	59,588
Wasserstoff	10,890	11,664
Sauerstoff	31,043	28,748



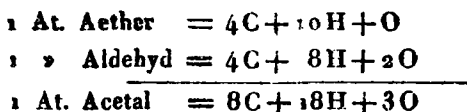
Das Mittel meiner früheren Analysen stimmt mit diesen Resultaten vollkommen überein. Ich habe damals die Formel  $C_8 H_{16} O_3$  als den Ausdruck der theoretischen Zusammensetzung daraus entwickelt, sie gibt für 100 Theile:

Kohlenstoff 59,72

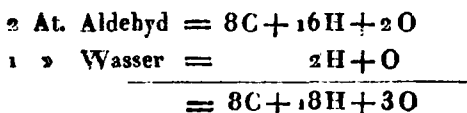
Wasserstoff 10,97

Sauerstoff 29,31

Man kann darnach das Acetal als eine Verbindung von 2 At. Aether mit 1 At. Aldehyd, oder als eine Verbindung von 2 At. Aldehyd mit 1 At. Wasser betrachten. Man erhält nämlich:



oder



Bei einigen Rectificationen des Acetals über Chlorcalcium wurde, nachdem im Wasserbade nichts mehr überging, durch Anwendung von freiem Feuer noch eine sehr geringe Quantität Flüssigkeit erhalten, die man ebenfalls der Analyse unterwarf. Man erhielt von

I. 0,3305 Grm. 0,348 Wasser und 0,723 Kohlensäure

II. 0,4548 » 0,480 » » 0,995 »

Für 100 Theile:

	I.	II.
Kohlenstoff	60,489	60,4939
Wasserstoff	11,699	11,7265
Sauerstoff	27,811	27,7794

Auch auf diese Analysen lässt sich keine Formel mit größerer Wahrscheinlichkeit anwenden, als wie die oben angegebene.

Bei der Oxydation des Alkohols bei Mitwirkung von Platinschwarz entsteht demnach keine Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, keine Kohlensäure und keine Ameisensäure, sondern :

Acetal  
Aldehyd  
Essigsäure  
Essigäther.

### Aldehydharz.

Ueber dieses Zersetzungsproduct des Aldehyds habe ich eine Menge Versuche angestellt, ohne daß es mir nur entfernt gelungen wäre über die Art seiner Entstehung Aufschluß zu erhalten; ich kann mir keine andere Ursache denken, als daß diese Substanz bei allen eingeschlagenen Wegen, sie zu reinigen, sich beständig verändert, und ihr ganzes Verhalten scheint diese Meinung hinlänglich zu rechtfertigen.

Es ist schon früher erwähnt worden, daß beim Erwärmen von wässrigem Aldehyd mit Kalilauge die Flüssigkeit sogleich gelblich trüb wird, und daß sich nach einigen Augenblicken auf der Oberfläche eine rothbraune weiche Materie abscheidet, die sich wie Harz in lange Fäden ziehen läßt; dabei bemerkt man einen geistigen, aber sehr widrigen seifenartigen Geruch.

Diese Substanz entsteht durch die Einwirkung von Kali auf Alkohol, vorzüglich schnell bei Gegenwart von Luft, die rothbraune Farbe der Tinct. Kalina rührt davon her; sie entsteht ebenfalls und schon in wenigen Minuten, wenn man eine Auflösung von Kali in Alkohol mit Acetal mischt und der Luft aussetzt, und dies ist ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmittel des Acetals von Essigäther oder andern ätherartigen Flüssigkeiten, mit denen es sonst große Aehnlichkeit besitzt. Alle Flüssigkeiten, worin Aldehyd enthalten ist, Sai-

peteräther, schwerer Salzäther etc., werden beim Erhitzen mit Kali dunkelbraun und lassen beim Verdünnen mit Wasser oder durch Zusatz von Säuren Aldehydharz in braunen Flocken fallen.

Wenn man das Destillat von Weingeist, Braunstein und Schwefelsäure, mit Kali nach und nach bis zum Sieden erhitzt und mit Wasser vermischt, so schlägt sich eine Menge Aldehydharz nieder, welches mit Wasser gekocht zusammenbackt, dunkelbraun, beinahe schwarz, beim Erkalten hart wird und beim Reiben ein hellbraunes Pulver gibt. Dieses Pulver löst sich beim Auswaschen mit Wasser fortwährend mit dunkelbrauner Farbe auf.

Wird es anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur und später bei der Siedhitze des Wassers getrocknet, so bemerkt man stets einen eigenthümlichen geistigen Geruch, und zuweilen ist es der Fall, daß es sich bei dieser Temperatur von selbst entzündet und wie Feuerschwamm fortglimmt.

Beim trocknen Erhitzen brennt es wie Harz und hinterläßt eine glänzende Kohle, die sich schwer einfäschern läßt. Eine Verbrennung mit Kupferoxyd gab in 100 Theilen:

Kohlenstoff	65,6782
Wasserstoff	7,0833
Sauerstoff	27,2382

Ich gestehe übrigens, daß diese Analyse der Mittheilung kaum werth ist, denn ich habe allen Grund, in diesem Harz einen Gehalt an Kali voranzusetzen.

Wird das Aldehydharz aus seiner alkalischen wässerigen oder weingeistigen Auflösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, so hat es seine Auflöslichkeit beim Auswaschen gänzlich verloren, es ist aber alsdann in Alkohol und Aether nicht mehr vollkommen löslich.

Das mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Aldehydharz wurde mit Alkohol digerirt, die dunkelbraune Auflösung unter

Zusatz von Wasser bis zur Entfernung alles Weingeistes gekocht, und das anscheinend reine Harz bei 100° im luftleeren Raum getrocknet. Bei seiner Verbrennung mit Kupferoxyd wurden von 0,3265 erhalten 0,227 Wasser und 0,866 Kohlensäure; entsprechend in 100 Theilen:

Kohlenstoff 73,3405

Wasserstoff 7,7590

Sauerstoff 18,9005

Das Kali, was zur Bildung des Harzes gedient hat, ist zum Theil an eine sehr geringe Menge einer organischen Säure gebunden, deren Salze mit alkalischen Basen beim Abdampfen braun werden, und welche die Eigenschaft besitzen, Quecksilber- und Silbersalze beim Erwärmen ohne Aufbrausen zu reduciren.

### Aldehydsäure.

In seinen Versuchen über die Lampe ohne Flamme hat H. Davy bei der Anwendung von Weingeist und Aether die Bildung einer stechend sauren, die Augen empfindlich schmerzenden Substanz bemerkt, über welche Faraday einige Versuche angestellt hat, aus denen die Existenz einer eigenthümlichen Säure erschlossen werden konnte. Daniell und Phillips haben sich später mit ihrer näheren Untersuchung beschäftigt.

Ich will die Eigenthümlichkeiten dieser Säure, so weit sie diese Beobachter kennen gelehrt haben, mit einigen Worten näher berühren.

Die Aether- oder Lampensäure, so wie sie Daniell durch Condensation des Products erhielt, was sich durch Oxidation der Aetherdämpfe in der Glühlampe bildet, ist farblos, ihr Geruch ist stechend, ihre Dämpfe greifen die Respirationsorgane an. Wenn man sie in einem Destillationsapparat erhitzt, so geht eine nichtsaure, brennbare, stechend

und erstickend riechende Flüssigkeit über, von welcher D. bemerkt, daß es kein Aether gewesen ist, wahrscheinlich, weil sie sich mit Wasser mischen liefs. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Substanz nichts anders war als Aldehyd.

Die Wirkung der Lampensäure auf Silber- und Quecksilberoxyd und auf die Salze dieser beiden Metalloxyde unterscheidet sie von jeder andern Säure.

Mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt entsteht eine Trübung, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit bläulich und die Glasröhre mit metallischem Silber überzogen; auf dieselbe Weise verhält sich diese Säure gegen eine Gold- und Platinauflösung, wobei die Glasröhren mit einer spiegelnden Haut von Gold oder Platin überzogen werden.

Silberoxyd löst sich in Lampensäure auf, die Auflösung wird beim Erhitzen unter Reduction des Silbers zersetzt.

Salpetersaures Quecksilber mit Lampensäure erwärmt, wird sogleich zerlegt, es entsteht ein Metallregen und es sammeln sich schnell glänzende Quecksilberkugeln.

Roths Quecksilberoxyd wird von der Lampensäure aufgelöst und beim Erwärmen in ein weißes krystallinisch-glimmerartiges Salz unter Abscheidung von Metall verwandelt. Das weiße Salz ist essigsaures Quecksilberoxydul.

Die Säure gibt mit Baryt neutralisirt ein Salz, welches beim Abdampfen sich färbt; wird die Säure aus diesem Salz mit Schwefelsäure wieder abgeschieden, so findet man ihre reducirenden Eigenschaften unverändert. Das Barytsalz ist schwierig zu krystallisiren und in feuchter Luft zerfließlich; es verhält sich in seinen Eigenschaften gegen Silber- und Quecksilbersalze wie die reine Säure.

Beim Erhitzen von lampensaurem Kupferoxyd schlägt sich Metall nieder.

Die Säure wird durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Daniell erklärt die Lampensäure für Essigsäure, verbunden mit einer fremden, mächtig desoxydirenden Materie.

Aus der Analyse des Baryt- und Natronsalzes ergab sich als Atomgewicht derselben die Zahl 640 und 624,7.

Aus diesen Versuchen erhellt:

- 1) daß die Lampensäure Quecksilber- und Silbersalze *ohne Aufbrausen* reducirt;
- 2) daß sie hierbei in Essigsäure verwandelt wird;
- 3) daß ihr Atomgewicht das nämliche wie das der Essigsäure oder sehr nahe dasselbe ist.

Ich glaube nun mit einer der Gewißheit sehr nahen Wahrscheinlichkeit schließen zu können, daß die sogenannte Lampensäure mit der Säure identisch ist, welche durch die Einwirkung von Aldehyd auf Silberoxyd gebildet wird.

Ich habe erwähnt, daß beim Erwärmen von Silberoxyd mit wässerigem Aldehyd unter Reduction von Silberoxyd ein auflösliches Silbersalz entsteht, welches kein essigsaures Silberoxyd ist und ohne Abscheidung von Metall nicht abgedampft werden kann; ich habe ferner erwähnt, daß dieses Silbersalz mit Barytwasser vermischt unter Abscheidung von Silberoxyd zerlegt wird, und daß reiner essigsaurer Baryt und sonst kein anderes Product gebildet wird, wenn man das niedergeschlagene Silberoxyd mit dem entstandenen Barytsalz erwärmt. Das Silberoxyd wird hierbei vollständig reducirt.

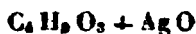
Der weiße Niederschlag, den man durch Vermischen einer concentrirten Auflösung von Aldehydammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhält und welcher neutrales salpetersaures Ammoniak, Aldehyd und 2 Atome Silberoxyd enthält, wird beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. Die Auflösung reagirt nicht sauer, sie enthält salpetersaures Ammoniak und das nämliche Silbersalz, was beim Erwärmen von Silberoxyd mit Aldehyd gebildet wird. Ich habe die Menge von Sauerstoff aus der

Quantität von reducirtem Metall zu bestimmen gesucht, welche hierbei von einer gewissen Portion Aldehyd aufgenommen wird.

0,434 dieses Silberniederschlags mit Wasser erwärmt gaben 0,093 metallisches Silber.

Die nämliche Portion dieses Niederschlags enthält aber 0,182 metallisches Silber, und es ergibt sich daraus, daß die Hälfte des Silberoxyds reducirt oder daß 1 At. Sauerstoff aufgenommen worden ist.

Aus diesen Thatsachen kann man den Schluß ziehen, daß der Aldehyd bei seiner Einwirkung auf Silberoxyd 1 At. Sauerstoff aufnimmt und daß das neu entstandene Silbersalz nach der Formel



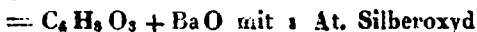
zusammengesetzt ist. Die Säure in diesem Salze würde von der Essigsäure um 2 Atome Wasserstoff verschieden seyn, und ihr Atomgewicht würde mit dem der Lampensäure nahe zusammenfallen. Das der Essigsäure ist 643,194, das der neuen Säure, die ich anstatt Lampensäure Aldehydsäure nennen will, weil sie aus Aldehyd durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff entsteht, würde 655,673 seyn.

Es ist allerdings möglich, aber sehr wenig wahrscheinlich, daß der Sauerstoff des Silberoxyds, den der Aldehyd aufnimmt, sich auf 2 At. Wasserstoff des Aldehyds wirkt und diesen in Wasser verwandelt, und daß die neue Säure, wenn man sie sich wasserfrei denkt, nach der Formel



zusammengesetzt ist. Darnach wäre sie Aldehyd ( $C_4H_5O_2$ ) minus 2 Wasserstoff, oder Essigsäure ( $C_4H_5O_2$ ) minus 1 At. Sauerstoff, eine wirkliche essigte Säure. Für so merkwürdig ich nun auch die Existenz einer essigten Säure halten würde, so wenig bin ich geneigt, sie für wahrscheinlich zu halten. Jedenfalls ist vollkommen gewiß, daß die neu entstandene

Säure durch Aufnahme eines neuen Atoms Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Ihr Barytsalz




---

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4 + \text{BaO} + \text{Ag}$  (essigsäuren Baryt, Wasser und metallisches Silber).

Nach der andern Formel würden aus



die nämlichen Producte entstehen.

Ich habe mit den Salzen der Aldehydsäure noch einige andere, obwohl oberflächliche Versuche angestellt, die mir über die vollkommene Aehnlichkeit mit denen der Lampensäure keinen Zweifel lassen; allein die lampensauren Salze sind selbst zu unvollkommen bekannt, als daß man einer neuen vergleichenden Untersuchung mit denselben entbehren könnte.

Wenn die Lampensäure nach der Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$  zusammengesetzt wäre, so würde die Analyse ihrer Salze eine Zahl gegeben haben, welche der der Formel entsprechenden (543,194) einigermaßen wenigstens hätte nahe stehen müssen, selbst wenn man in der Daniell'schen Lampensäure eine große Menge Essigsäure voraussetzen will. Aber ich bin hier auf das Feld der Hypothese gekommen, auf dem man sich nicht sonderlich behaglich fühlt; der Mangel an besseren und schlagenderen Thatfachen wird mich aber entschuldigen und die geäußerten Meinungen nur als Leitfaden zu späteren Untersuchungen, gleichgültig von wem sie auch ausgeführt werden mögen, betrachten lassen.

Bei Destillation von Braunstein und Schwefelsäure mit Stärke, Zucker etc., erhält man gleichzeitig mit Ameisensäure eine äußerst stechende, die Augen schmerzende Substanz, welche nach der Sättigung der Säure mit Alkalien die



Ursache zu seyn scheint, daß sich beim Abdampfen die Flüssigkeit braun färbt, und daß bei Zersetzung dieser Salze mit Schwefelsäure schwellige Säure gebildet wird. Es wäre zu untersuchen, ob diese Substanz nicht Aldehydsäure ist.

## Allgemeine Betrachtungen über die Entstehung des Aldehyds und der Essigsäure.

Der Aldehyd entsteht aus dem Alkohol durch Verlust von 4 At. Wasserstoff.

Den Alkohol als das Hydrat des Aethers gedacht, würde man folgende Verbindungen entwickeln können:

$C_4 H_6$  — unbekannte Kohlenwasserstoffverbindung

$C_4 H_6 O + H_2 O$  — Aldehyd ( $C_4 H_6 O_2$ )

$C_4 H_6 O_2 + H_2 O$  — Aldehydsäure ( $C_4 H_6 O_3$ )

$C_4 H_6 O_3 + H_2 O$  — Essigsäurehydrat ( $C_4 H_6 O_4$ )

Nach dieser Voraussetzung wäre der Aldehyd das Hydrat eines unbekannten Oxyds  $C_4 H_6 O$ ; Aldehydsäure und Essigsäure würden höhere Oxydationsstufen dieser Verbindung seyn.

Nach der Untersuchung von Regnault (S. 28 bis 38 dieses Bandes der Annalen) ist das Oel des ölbildenden Gases nach der Formel



zusammengesetzt, und dieser Körper wäre die dem Oxydhydrat (dem Aldehyd) entsprechende Chlorverbindung.

Man kann ferner diesen Formeln folgende Deutung geben:

$C_4 H_6 + O$  erste und unbekannte Oxydationsstufe des ölbildenden Gases

$C_4 H_6 + 2 O$  Aldehyd

$C_4 H_6 + 3 O$  Aldehydsäure

$C_4 H_6 + 4 O$  Essigsäurehydrat.

Diesen Formeln gemäß wäre der Aldehyd ein Oxyd der Kohlenwasserstoffverbindung  $C_4 H_6$ , welche Herr Dumas als das Radical des Aethers und Alkohols annimmt, und

1 Vol. ölbildendes Gas würde sich mit

$\frac{1}{2}$  » Sauerstoffgas zu

1 Vol. Aldehyd vereinigt haben.

Man darf aber nur die Bildung des Aldehyds näher ins Auge fassen, um die Unmöglichkeit des unveränderten Vorhandenseyns von ölbildendem Gas in dem Aldehyd einzusehen.

Nach der Ansicht von Herrn Dumas ist der Alkohol



Man würde hier entweder annehmen müssen, daß der Wasserstoff, der 2 Atome Wasser hinweggenommen, d. h. oxydirt worden wäre, was eine Absurdität ist, oder daß der Alkohol sein Wasser gänzlich abgibt, indem sein hypothetisches Radical 2 At. Sauerstoff aufnimmt, was als gleichbedeutend angesehen werden kann. Alles dieses sind Hypothesen, denen man im gegenwärtigen Augenblick nicht das geringste Gewicht beilegen kann. Die Zeit ist hoffentlich nicht mehr fern, wo man in der organischen Chemie die Idee von unveränderlichen Radicalen aufgeben wird.

Die Frage, ob bei der Essigbildung die Entstehung von Aldehyd der der Essigsäure stets vorangeht, ist nicht ohne Interesse, man kann sich nicht leicht den Vorgang anders denken, obgleich die Flüchtigkeit des Aldehyds dieser Meinung entgegenzustehen scheint, aber eine Mischung von 1 Aldehyd mit 3 Wasser siedet erst bei  $37^\circ$ , und zwischen  $30 - 35^\circ$  geht bekanntlich die Essigbildung am raschesten von statten; ich glaube selbst, und viele Essigfabrikanten werden der nämlichen Meinung mit mir seyn, daß in manchen Fällen lediglich Aldehyd und keine Essigsäure gebildet wird, und dies ist sicher die Ursache der Ungewißheit, in der man sich in Beziehung auf das zu erhaltende Product bei der Anlage von neuen Essigfabriken stets befindet. Täglich hört man von Essigfabrikanten die Klage, daß in manchen Essigbildern

(Essigfässern) bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verschwindet, ohne nur entfernt das Aequivalent Essigsäure zu geben.

Ein näheres Studium der Umstände, welche auf den Uebergang des Aldehyds in Essigsäure Einfluß haben, wird sehr bald alle diese Unsicherheiten beseitigen.

---

## Untersuchungen über die bleichenden Chlorverbindungen;

von *A. J. Balard.*

---

In dem Eingange zu seiner Arbeit gibt der Hr. Verf. eine Uebersicht dessen, was seither in der Untersuchung der bleichenden Chlorverbindungen geschehen sey, so wie der verschiedenen Theorien, welche man über deren Zusammensetzung und deren Zerlegungen beim Bleichen aufgestellt hat, und zieht zuletzt den Schluß, daß es noch keineswegs entschieden sey, ob man dieselben als Verbindungen des Chlors mit Oxyden, ähnlich der Verbindung des Chlors mit dem Wasser, oder als Gemenge von Chlormetallen mit einem chlorigsauren Salz zu betrachten habe, dessen Säure aus 2 Volumen Chlor und 3 Volumen Sauerstoff bestehe. Es sey bis jetzt noch nicht geglückt, die chlorigsauren Salze und die darin enthaltene Säure isolirt darzustellen, und die darüber aufgestellten Ansichten gründeten sich bloß auf einige theoretische Betrachtungen.

Der Hr. Verf. machte es sich demnach zur Aufgabe, die bleichenden Chlorverbindungen von Neuem zu untersuchen; wir werden sehen, daß es ihm glückte, nicht nur die Existenz