

petersäure die Oxydation 14 Tage fortgesetzt, ohne dass die Bildung rother Dämpfe gänzlich aufgehört hätte. In der Retorte hatte sich eine weissliche körnige Masse abgeschieden und die Flüssigkeit liess auf Zusatz von Wasser ein gelblich-weisses Harz fallen, welches beim Rühren zusammenbackte. Das Destillat, welches einen schwachen Geruch besass, der mit Terpentinöl verglichen werden kann, wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt, durch Abdampfen der gebildete Salpeter herauskrystallisirt, die Mutterlauge aber durch Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen, das saure Destillat mit Ammoniak gesättigt und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Die aufgekochte und filtrirte Flüssigkeit schied beim Erkalten eine geringe Menge eines Silbersalzes ab.

0,081 Grm. dieses Salzes gaben 0,0512 Silber, welches 63,25 Proc. Silberoxyd entspricht und aus buttersäurehaltigem metacetonsaurem Silberoxyd bestand.

Bei weiterem Verdampfen schieden sich sehr feine verwebte Krystalle ab. Von diesen gaben 0,1655 Grm. 0,1045 Silber = 0,1122 Silberoxyd oder 67,79 Proc. Die Krystalle bestanden hiernach aus metacetonessigsaurem Silberoxyd, welches eine kleine Menge essigsaures Silberoxyd eingemengt enthielt.

---

### Notizen über Essig-, Ameisen- und salpetrigsauren Aether (Spir. nitr. aeth.), und über Chloroformbildung durch Spaltung der Alkoholtype des Weingeistes;

von

L. E. Jonas,  
Apotheker in Eilenburg.

---

Zu den in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 65. H. 3) niedergelegten Beobachtungen von Liebig über den activen Einfluss der Zeit auf die Bildung chemischer Verbindungen, dass mehrere organische Säuren

in ihren alkoholischen Auflösungen nach längerer Zeit sich in den bezüglichen Aether der Säuren umsetzen, und dass dies namentlich für einige durch die Anwesenheit von mehr oder weniger kleinen Beimischungen von Salzsäure auffallend befördert werde, und dass die Bildung des Essig- und Oenanthsäureäthers beim Lagern der Weine auf diese Weise verständlich werde, gehören in Folge dieser Mittheilungen nachstehende Versuche.

Obschon es räthselhaft bleibt, sagt Liebig, auf welche Art die Wasserstoffsäuren an der Bildung vieler Aetherarten sich betheiligen, so geschieht es nach seiner Vorstellung nur in der Art von Chlorverbindungen, durch deren Zersetzung mit Weingeist die Salzsäure gebildet, immer wieder frei werde, um neue Verbindungen einzugehen. Hiernach muss man annehmen, dass das durch Chlorwasserstoff frei werdende Aethyl im Augenblicke dieser Freiwerdung auch zu Aethylverbindungen einer oder mehrerer vorhandenen organischen Säuren übergehe. Es muss mithin die Salzsäure, und zwar in sehr verdünntem Zustande, die Eigenschaft besitzen, den Weingeist im Aethyl durch Zerlegung seines Oxydhydrats, und gleicher Zeit die organischen Säuren in Wasser zu zerlegen, um Aethyloxyd für entstehendes Aethyloxydsalz zu bilden, vermögen, oder wir nehmen an, dass die Sauerstoffsäuren, nach der bekannten Theorie, Wasserstoffsäuren sind, wo dann nur ein Austausch zwischen Hydrochloresäure und jenen Säuren statt findet.

Nimmt man eine beliebige Quantität essigsaures Eisenoxyd, das flüssige officinelle Präparat (*Liq. Ferri acetic.*) in einer weingeistigen Auflösung, und versetzt solche mit etwas concentrirter Salzsäure im Ueberschuss, so wird man nach Umständen sofort oder nach einiger Zeit eine Essigätherbildung beobachten können, desgleichen aus leichtem Salzäther (*Spir. mur. aeth.*), wenn zu diesem einige Tropfen Salzsäure und Essigsäure (*Acet. conc.*) gesetzt werden. In Weingeist gelöster (gemengter) Chlorkalk, durch Salzsäure völlig zerlegt und einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt, lässt nach einiger Zeit, auch augenblicklich,

Essigätherbildung erkennen. Eisenspäne mit einer Mischung von Weingeist und Salpetersäure übergossen, der eine kleine Quantität Essigsäure beigegeben ist, liefert Essigäther.

Völlig ähnlich verhält sich in solchen kleinen Versuchen die Ameisensäure in ihrer Aetherbildung.

Der Versuch, Chloressigsäureäther auf diese Art zu erzeugen, ist mir bis jetzt nicht gelungen; ich erhielt, indem ich unterchlorigsauren Kalk (*Calcaria hypochlorosa*) mit Weingeist zu einem Brei gemengt, welche Mischung mit einer Mischung von concentrirtem Essig und vorher Salzsäure zerlegt wurde, ein Mal als Destillat Chloroform, wenn nicht aller Chlorkalk durch die Salzsäure zersetzt wurde, das andere Mal leichten Salzäther. Dennoch zweifle ich nicht, dass auch dieser Aether auf diesem Wege darzustellen möglich sei, wenn nur die richtigen Verhältnisse der activen Körper gefunden sind. Dass das Stickoxyd im *statu nasenti* eine noch energischere Zerlegung oder Spaltung des Weingeistes in Aethyl — oder wie der Körper heissen soll — und Wasser, als wie die Wasserstoffsäuren ausübt, scheint weniger von den Chemikern beobachtet zu sein.

Nimmt man Eisendrehspäne (oder ein anderes Metall, das durch Salpetersäure unter Stickoxydbildung oxydirt wird) und übergiesst solches in einem Destillirapparate mit einer Mischung dieser Säure und höchst rectificirtem Weingeist, und bringt die einfache Vorrichtung an, dass nach und nach ein grösseres Quantum Säure der Mischung zugeführt werden kann, so wird mit der ersten sich entwickelnden Gasblase des Stickoxyds der Weingeist in salpetrigsaures Aethyloxyd zerlegt. Die hierbei statt findende stürmische Reaction lässt alle die bekannten Erscheinungen auftreten, nur dass hierbei nicht 4 Atom salpetriger Säure frei wird, daher ein fast ganz säurefreier Salpeteräther, eventuell versüsster Salpetergeist von 0,84 durch eigene erzeugte Temperatur überdestillirt, wenn man mit einiger Ueberlegung und Kenntniss die Arbeit leitet, so dass man nur gegen das Ende dieser gefahr-

losen Reaction die Destillation durch Feuerung zu unterstützen braucht, um die letzte Spur von Aether zu erlangen. Das durch Rectification über Eisenspäne völlig entsäuerte Destillat kann nun zum normalen *Spir. nitr. aeth.* umgeschaffen oder über Chlorcalcium zu dem bezüglichen Aether übergeführt werden.

Es versteht sich von selbst, dass man eine sehr geräumige tubulirte Retorte anzuwenden hat, in der man schnell hintereinander mit dem Zusatze von gewöhnlicher Salpetersäure bis zum heftigsten Aufschäumen der Flüssigkeit operirt, wobei keine salpetrige Säure, wie schon gesagt, frei wird, wenn, wie leicht zu begreifen ist, gesorgt ist, dass der der Säure entsprechende Weingeist und ein gehöriger Ueberschuss an reiner Eisenfeile (Eisendrehspäne) stets im Destillirgefässe vorhanden sind.

Die Aetherification, Spaltung des Weingeistes, erfolgt mit einer unendlichen Schnelligkeit im *statu nascenti* des Stickoxyds; die anorganische Verwandtschaft des Eisens zu der Säure lässt keine secundäre Zersetzung (Oxydation) des Weingeistes durch Salpetersäure zu, daher wird hier weder Cyan, Aldehyd, noch sonst eine vegetabilische Säure, Essig-, Oxal- oder Ameisensäure gebildet.

Der Retortenrückstand ist, wenn Eisen angewendet worden, höchst vortheilhaft zur Darstellung des Eisenchlorids mittelst Salzsäure zu verwenden; im Fall Kupferspäne verwendet wurden, lässt sich hier leicht daraus Kupferalpeter darstellen. Für den Praktiker ist die Erhaltung der angewendeten Retorte zugleich eine Aufgabe, da sich am Boden derselben eine eisenfeste Kruste von metallischem und oxydirtem Eisen bildet, die durch Digestion mit Salzsäure beseitigt wird.

