

IV. *Beiträge zur organischen Chemie;* *von C. Löwig.*

Einwirkung des Kaliums auf Weingeist¹⁾.

Wird Kalium mit wasserfreiem Weingeist in Berührung gebracht, so findet sogleich eine starke Entwicklung von Wasserstoffgas statt. Die Einwirkung des Kaliums ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verbunden, weshalb der Apparat, in welchem der Versuch vorgenommen wird, kalt gehalten werden muß. Hat man nach und nach so viel Kalium mit dem Weingeist in Berührung gebracht, daß kein Gas mehr entweicht, so erhält man nach dem Erkalten eine weiße krystallinische Masse; diese schmilzt schon in ganz gelinder Wärme, und wird sie bis auf 60° bis 80° erwärmt, so verflüchtigt sich eine nicht unbedeutende Quantität Weingeist. Diese krystallinische Verbindung läßt sich daher als zusammengesetzt aus einer organischen Verbindung mit Kali und unzersetztem Weingeist betrachten. Erhält man, selbst bei einer Temperatur, bei welcher sich die Kaliverbindung zu zersetzen beginnt, keinen Weingeist mehr, so kann man dieselbe für rein betrachten. In diesem Zustande erscheint die Kaliverbindung als eine weiße, sehr lockere, geruchlose, stark ätzende Masse, welche

1) Die Versuche, welche den Gegenstand gegenwärtiger Abhandlung ausmachen, sind von mir schon vor 7 bis 8 Monaten angestellt worden. Schon im Juli habe ich die Resultate Gmelin in Heidelberg, so wie mehreren Gelehrten in Berlin mitgetheilt. Erst von Hrn. Mohr in Coblenz erfuhr ich, daß auch Liebig im Julihefte der Annalen Einiges über die Einwirkung des Kaliums auf Weingeist mitgetheilt habe, und die neue Verbindung als Aetherkali betrachte. Jedoch war im November das Juliheft in Zürich noch nicht angekommen.

bei einer gewissen Temperatur schmilzt, und noch höher erhitzt, sich unter Entwicklung von brennbarem Gase und Zurücklassung einer schwarzen, pyrophorischen, ätzenden Masse vollständig zerlegt. Wird die reine Kaliverbindung mit etwas Wasser zusammengebracht, so zersetzt sie sich augenblicklich, unter Bildung von Weingeist und Kalihydrat. Setzt man dieselbe einige Zeit der Luft aus, so färbt sie sich gelb, und liefert dann, bei der Destillation mit Phosphorsäure, eine nicht unbedeutende Menge Essigsäure. Zersetzt man Weingeist mit Kalium, und fügt man sogleich nach beendigter Reaction etwas Phosphorsäure zur rückständigen Flüssigkeit, so bleibt nach dem Abdampfen reines phosphorsaures Kali, und es verdunstet nichts anderes als wässriger Weingeist.

Die mitgetheilten Erscheinungen treten aber nur dann auf die angegebene Weise ein, wenn die Versuche so schnell als möglich beendigt werden. Je länger sie dauern, je länger nämlich der noch unzersetzte Weingeist mit der neugebildeten Kaliverbindung in Berührung bleibt, desto verwickelter werden dieselben. Die Masse färbt sich dann gelb, es bildet sich Essigsäure, wahrscheinlich Aldehydharz etc. Auch ist eine vollständige Abhaltung der Luft und die Anwendung von vollkommen wasserfreiem Weingeist nothwendige Bedingung zur Darstellung der reinen Kaliverbindung. Ist diese vollständig vom Weingeist getrennt, so kann man sie lange unverändert aufbewahren. Bringt man sie nach mehreren Wochen mit Wasser in Berührung, so erhält man, aufser Weingeist und Kali, kein anderes Product.

Zusammensetzung und Natur der Kaliverbindung.

Eine Elementaranalyse läßt sich mit der Verbindung nicht vornehmen, weil das Kali eine genaue Bestimmung der Kohlensäure nicht zuläßt. Die Zusammensetzung kann aber auf rein theoretischem Wege ermittelt

telt werden. Die Menge des Wasserstoffs, welche durch die Einwirkung des Kaliums frei wird, muß sich nämlich zum Sauerstoff, welcher mit dem Kalium in Verbindung geht, verhalten wie im Wasser, weil die Kaliverbindung, mit Wasser zusammengebracht, wieder Weingeist liefert, was nur durch Wasseraufnahme erfolgen kann. Es entsteht nun die Frage: Entzieht das Kalium dem Weingeist ein oder zwei Atome Sauerstoff? Wird zuerst angenommen, das Kalium entziehe dem Weingeist zwei Atome Sauerstoff, so muß eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Kali erhalten werden, und diese Verbindung wird, wenn sie einer trocknen Destillation bei sorgfältig abgehaltener Luft unterworfen wird, einen Rückstand, bestehend aus Kohle und reinem Kali, hinterlassen müssen. Nimmt aber das Kalium aus dem Weingeist nur ein Atom Sauerstoff auf, so wird die gebildete Kaliverbindung, bei abgehaltener Luft zerstört, einen Rückstand geben müssen, der außer Kohle und Kali auch kohlen-saures Kali enthält. Letzteres findet nun in der That auch statt. Ich habe die Zersetzung der Verbindung auf die Weise vorgenommen, daß ich durch den Apparat, in welchem dieselbe vorgenommen, während der ganzen Dauer der Operation trocknes Wasserstoffgas leitete. Zugleich war die Einrichtung getroffen, daß die Säure, durch welche die Kohlensäure abgeschieden wurde, mit der zersetzten Masse in Berührung gebracht werden konnte, ohne den Apparat zu öffnen. Die Menge Kohlensäure, welche sich bei diesem Versuche entwickelte, war nicht unbedeutend.

Zwei Ansichten über die Art, wie die Bestandtheile im Weingeist unter einander verbunden seyn können, haben sich in neuerer Zeit geltend gemacht, welche beide gleich viele Gründe für und gegen sich haben. Nach der einen ist der Weingeist das Hydrat des Aethyloxyds (Aethers), nach der andern 'das Doppel Hydrat eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs. Fragt man: Spricht

das Verhalten des Kalium zum Weingeist zu Gunsten der einen oder andern Ansicht, so muß diese Frage, wie eine kurze Betrachtung zeigen wird, mit Nein beantwortet werden.

Nehmen wir zuerst an, der Weingeist sey das Hydrat des Aethers, und der Aether selbst ein Oxyd, so ist die Erklärung des Vorgangs folgende: das Kalium zersetzt das Hydratwasser, es entweicht Wasserstoffgas unter gleichzeitiger Bildung von Kali, welches sich mit dem frei gewordenen Aether verbindet. Die Kaliverbindung ist demnach Aetherkali, in welchem der Aether die Stelle des Wassers im Kalihydrat vertritt. Kommt dieses Aetherkali mit Wasser zusammen, so nehmen Kali und Aether Wasser auf, wodurch Kalihydrat und Weingeist gebildet werden.

Huldigt man aber der Ansicht, der Weingeist sey das Doppel-Hydrat von Kohlenwasserstoff, so kann man entweder annehmen, das Kalium zersetze 1 Atom Wasser und das gebildete Kali vereinige sich mit dem zweiten Atom zu Kalihydrat, welches mit dem Kohlenwasserstoff in Verbindung geht, oder man betrachtet die Kaliverbindung als bestehend aus 1 Atom Kali, 1 Atom Kohlenwasserstoff und 1 Atom Wasser, und läßt es dahingestellt, ob das Wasser mit dem Kali oder dem Kohlenwasserstoff verbunden sey. Man wird gegen diese Ansicht zwar einwenden, daß das Kalium auf den Aether nicht einwirke, was doch nothwendig stattfinden müsse, wenn der Aether und der Weingeist Hydrate desselben Kohlenwasserstoffs wären. Dagegen aber läßt sich erinnern, daß wasserfreies Kali mit dem Kohlenwasserstoff keine Verbindung bilden kann, überhaupt zum Bestehen einer solchen 1 At. Wasser nöthig ist, daher auch keine Zersetzung erfolgen kann. Es könnte nämlich zwischen dem Kalium und Aether dasselbe Verhalten eintreten, wie zwischen dem Kupfer und anderen Metallen, und dem ersten Hydrate der Salpetersäure.

Man hat viel Gewicht auf die Zersetzung des Weingeistes durch Fluorborgas in Aether, Boraxsäure und Flussspathsäure gelegt. Man glaubt diese Zerlegung spreche direct zu Gunsten der ersteren Ansicht, weil der Aether durch diesen Körper nicht zerlegt wird. Dieses Verhalten läßt sich aber auch zum Vorthail der anderen Meinung auslegen. Der Weingeist löst nämlich das Fluorborgas in sehr großer Menge auf, der Aether aber nicht. Leitet man dieses Gas in Aether, so steigen die Blasen sogleich durch denselben; deshalb ist auch keine Zersetzung möglich.

Man hat ferner angeführt, das ölbildende Gas gebe mit Wasser weder Weingeist noch Aether, und die Verbindung desselben mit Chlor bestehe nicht aus ölbildendem Gase und Chlor, sondern aus Chlorwasserstoff und Chloraldehyden. Abgesehen davon, daß aus dem Umstande, daß aus Wasser und ölbildendem Gase weder Weingeist noch Aether gebildet wird, nichts gefolgert werden kann, so ist es übrigens gar nicht nöthig, ölbildendes Gas im Weingeist anzunehmen, weil eben so gut ein anderer Kohlenwasserstoff substituirt werden kann; und aus der Zersetzung der holländischen Flüssigkeit durch Kali läßt sich nicht folgern, daß dieselbe schon vor der Zersetzung aus Chlorwasserstoff und Chloraldehyden zusammengesetzt war; denn diese Körper lassen sich auch sehr gut als Zersetzungsproducte, bedingt durch die Einwirkung des Kalis, betrachten.

Das Verhalten des Kaliums zum Weingeist beweist direct, daß derselbe ein Hydrat von Aether ist. Ob aber der Aether gleichfalls ein Hydrat oder ob er ein Oxyd sey, darüber giebt dieses Verhalten keinen Aufschluß.

Verhalten der zusammengesetzten Aetherarten zum
Kalium.

Es schien mir interessant zu untersuchen, ob das Kalium die Verbindungen des Aethers mit den Säuren auf ähnliche Weise zersetze, wie der Weingeist, ob dasselbe nämlich, wie bei dem letzteren auf das Wasser, bei der ersteren auf die Säure einwirke. Die Versuche, die ich in dieser Beziehung mit dem Essigäther, Ameisenäther, Kleeäther und einigen anderen vorgenommen habe, haben diese Ansicht vollkommen bestätigt. Es zeigen sich bei diesen Zersetzungen sehr interessante Erscheinungen, von denen ich bei einer anderen Gelegenheit sprechen werde. Auch einige Wasserstoffnaphten habe ich mit Kalium in Berührung gebracht. Auf die Schwefelwasserstoffnaphta wirkt dasselbe bei der gewöhnlichen Temperatur nicht ein; dagegen entzieht es der Chlorwasserstoffnaphta das Chlor, und zwar ohne Entwicklung von *Wasserstoffgas*. Vielleicht läßt sich aus diesem Verhalten und aus der Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist und Aceton etwas zu Gunsten der Aethyltheorie ableiten.

Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist

Viele Untersuchungen, welche seit einigen Jahren im Gebiete der organischen Chemie von einigen Chemikern vorgenommen wurden, sind in der Absicht ange stellt, eine Analogie zwischen dem Weingeist und einigen anderen bekannten organischen Verbindungen nachzuweisen. Die Bemühungen dieser Chemiker sind nicht unbelohnt geblieben; denn bereits besitzen wir einen Holzweingeist, Aethylweingeist, Acetonweingeist, Indigweingeist etc.

Die Untersuchungen von Dumas und Peligot über den Holzgeist haben dargethan, daß dieser Körper in der That in seinen Verbindungs- und Zersetzungs-Erscheinungen auf eine auffallende Weise mit dem Weingeist

übereinkommt, und als ein wirklicher Alkohol angesehen werden kann. Die Untersuchungen dieser Chemiker wurden namentlich von Kane und Gregory theils wiederholt, theils erweitert, und die Resultate, welche dieselben erhielten, haben die theoretischen Ansichten von Dumas und Peligot über die Natur des Holzgeistes bestätigt. Sind wir auch nicht im Stande die Anordnung der kleinsten Theilchen, aus welchen eine chemische Verbindung besteht, direct in denselben zu erkennen, so werden wir doch keinen Augenblick im Zweifel seyn, die Frage, ob im Kalihydrat dieselbe Anordnung der kleinsten Theile stattfindet, wie im Natronhydrat, mit Ja zu beantworten. Eine vernünftige Einwendung gegen diese Ansicht wird sicher nicht gemacht werden, denn alle Verbindungs- und Zersetzungs-Verhältnisse, welche die eine dieser Substanzen darbietet, zeigt ganz sicher auch die andere. Bei Betrachtung der Verbindungsart der Elemente in den organischen Körpern, müssen wir so viel als möglich von den bekannten Gesetzen und Erscheinungen ausgehen, welche uns die unorganische Chemie gelehrt und gezeigt haben. Bei Betrachtung der organischen Verbindungen, in welchen die Atomverhältnisse viel complicirter sind, wie bei den unorganischen, wird der Phantasie immer mehr Spielraum gegeben bleiben, in Betreff der Verbindungsart der Elemente, wie bei den letzteren. Aber es unterliegt keinem Zweifel, daß immer mehr Mittel aufgefunden werden, durch welche, wenn es sich darum handelt, in verschiedenen organischen Verbindungen gleiche Verbindungsverhältnisse der Elemente anzunehmen, dieß ausgemittelt werden kann.

Handelt es sich darum, in der organischen Chemie Verbindungen, sey auch die absolute oder relative Anzahl der Atome verschieden, als analog zusammengesetzt zu betrachten, soll z. B. nachgewiesen werden, daß zwei organische Verbindungen in demselben Verhältnisse zusammen stehen, wie Kalihydrat und Natronhydrat, so muß

natürlich untersucht werden, ob gewisse einfache Reagentien, mit beiden Verbindungen zusammengebracht, gleiche Zersetzungs-Erscheinungen hervorbringen. Ist dies nicht der Fall, so hört alle Analogie von selbst auf.

Das Verhalten des Kaliums zum Weingeist ist so bezeichnend, daß man wohl, wie schon angedeutet wurde, über die Frage: ob derselbe ein Hydrat des Aethers sey, nicht in Zweifel seyn kann. Man kann durch das Kalium dem Weingeist 1 Atom Wasser entziehen, und fügt man zu der dadurch entstandenen Verbindung wieder 1 Atom Wasser, so erhält man wieder Weingeist. Ist nun in der That der Holzgeist eine dem Weingeist analoge Verbindung, d. h. ist er gleichfalls ein Hydrat eines eigenthümlichen Aethers, so muß er, mit Kalium zusammengebracht, Wasserstoffgas entwickeln, wie der Weingeist. Die Versuche, welche ich nun beschreiben werde, zeigen aber, daß sich Holzgeist und Weingeist ganz verschieden zum Kalium verhalten.

Der Holzgeist, den ich zu meinen Versuchen angewandt, besitzt alle Eigenschaften, welche Dumas und Peligot von demselben angeben. Er hat ein spec. Gewicht von 0,797, kocht constant bei $+66^{\circ},5$, und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Das Verhalten zu Chlorcalcium zeigte auch, daß er keinen Mesit enthält; denn eine concentrirte Lösung desselben in dem Holzgeist veranlaßte keine Ausscheidung von Mesit; und ich bin auch überzeugt, daß die französischen Chemiker ihre Untersuchungen mit einem mesitfreien Holzgeist angestellt haben.

Ich erhielt den reinen Holzgeist durch oftmalige Destillation des rohen Holzgeistes (der mir in großer Quantität zu Gebote steht) über Aetzkalk. Um ihn ganz zu entwässern fand ich für nöthig denselben zuletzt einige Male mit Chlorcalcium zu behandeln. Die Entwässerung muß in der Destillation einer gesättigten Lösung bestehen. Die Ausbeute ist zwar gering, weil eine nicht

unbedeutende Menge mit dem Chlorcalcium verbunden bleibt.

Bringt man den wasserfreien Holzgeist mit Kalium in Berührung, so findet augenblicklich eine sehr lebhaft Reaction statt. Die Erhitzung ist so bedeutend, daß der Holzgeist in lebhaftes Sieden kommt. Um die Einwirkung etwas zu vermindern, muß man den Apparat möglichst kalt zu erhalten suchen, und Gefäße mit sehr langem und engem Halse wählen, damit der Holzgeist zur Verdichtung wieder Gelegenheit finde. Bei der Einwirkung des Kaliums auf den Holzgeist wird aber keine Spur irgend eines Gases entwickelt. Zeigt sich solches, so kann man fest überzeugt seyn, daß der Holzgeist noch Wasser enthielt. Während der Reaction des Kaliums, welche in einer raschen Oxydation desselben besteht, färbt sich die Flüssigkeit gelb. Hat man nach und nach so viel Kalium zum Holzgeist gebracht, daß keine Wirkung mehr stattfindet, so kühlt sich die Masse ab, und es bleibt ein syrupsdicker Brei von stark alkalischer und ätzender Reaction. Wird dieselbe mit Wasser in Berührung gebracht, so erhält man eine stark alkalische, gelb gefärbte wässrige Lösung, auf welcher ein ebenfalls gelb gefärbter öliger Körper schwimmt. Durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser und darauf folgender Destillation über gebranntem Kalk erhält man die ölige Substanz fast wasserklar. Sie ist leichter als Wasser, besitzt einen durchdringenden Geruch und Geschmack nach Pfeffermünzöl, und verbrennt mit einer stark rauchenden Flamme. Der Siedpunkt liegt anfangs etwas über 100°, steigt aber bei fortwährendem Kochen weit über 200°. Das anfangs dünnflüssige Destillat wird etwas dicker, und zwar in dem Verhältniß als der Siedpunkt steigt.

0,560 Grm. des zuerst Ueberdestillirten lieferten:

1.205 Grm. Kohlensäure = 0,33319 Kohle

0,460 Wasser = 0,05111 Wasserstoff.

100 Theile enthalten demnach:

Kohlenstoff	66,638
Wasserstoff	10,227
Sauerstoff	23,135
	<hr/> 100,000

was beiläufig der Formel $C_{10}H_{20}O_3$ entsprechen würde.

Von dem zuletzt Uebergegangenen lieferten:

1) 0,330 Grm.

0,970 Grm. Kohlensäure	0,27044 Kohle
0,305 Wasser	0,03388 Wasserstoff

folglich in 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,940
Wasserstoff	10,270
Sauerstoff	8,790
	<hr/> 100,00.

2) 0,350 Grm

1,030 Grm. Kohlensäure	0,28480 Kohle
0,310 Wasser	0,03444 Wasserstoff

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	81,372
Wasserstoff	9,842
Sauerstoff	8,786
	<hr/> 100,000

was der Formel $C_8H_{12}O$ entspricht.

Es ist gewiß, daß durch das Kalium nur ein Theil Holzgeist zersetzt wird, und der unzersetzt gebliebene Theil mit dem zersetzten ein Gemenge bildet. Dafür spricht auch der nicht constante Siedpunkt des Oeles. Um jedoch ein richtiges Urtheil über die Einwirkung des Kaliums auf den Holzgeist fällen zu können, muß auch die gelbe Substanz untersucht werden, welche gleichzeitig entsteht, und welche, zum Theil wenigstens, mit dem gebildeten Kali in Verbindung bleibt. Vor der Hand

suchte ich nur die Frage zu beantworten: ob überhaupt die Erscheinungen, welche eintreten, wenn Kalium mit dem Holzgeist in Berührung kommt, mit denen übereinstimmen, welche beim Weingeist beobachtet werden? welche Frage, nach dem Mitgetheilten, mit Bestimmtheit verneint werden muß.

Verhalten des schwefelsauren und kleesauren Holzäthers zu wässrigen Alkalien.

Das abweichende Verhalten in der Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist und Weingeist veranlaßte mich, einige Untersuchungen von Dumas und Peligot über den Holzgeist zu wiederholen. Vor allen Dingen wollte ich mich überzeugen, ob die Verbindungen des sogenannten Holzäthers mit Säuren bei ihrer Zersetzung durch wässrige Alkalien in der That wieder Holzgeist liefern. Ich habe gefunden, daß die Verbindungen, welche die genannten Chemiker in ihrer Abhandlung über den Holzgeist beschreiben, sehr leicht nach den gegebenen Vorschriften dargestellt werden können, und die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften derselben muß wirklich meisterhaft genannt werden.

Zur Prüfung der neuen Theorie über die Natur des Holzgeistes wählte ich den neutralen schwefelsauren Holzäther und den kleesauren Holzäther, zwei Verbindungen, welche wegen der Leichtigkeit, mit der sie sich zerlegen, besonders dazu geeignet sind.

Aber schon bei der Darstellung der schwefelsauren Verbindung überzeugt man sich, daß die Zersetzung, welche der Holzgeist durch die Schwefelsäure erleidet, ganz und gar verschieden ist von der des Weingeistes. Es ist bekannt, daß eine verhältnißmäßig nur geringe Menge Schwefelsäure nöthig ist, um, bei gehöriger Vorsicht, eine größere Quantität Weingeist in Aether und Wasser zu verwandeln. Es ist ferner eine bekannte Sache, daß; wenn eine überwiegende Menge Schwefel-

säure mit Weingeist erhitzt wird, eine vollständige Zersetzung des Weingeistes erfolgt, und, ausser schwefliger Säure, noch Kohlensäure, Wasser, ölbildendes Gas, schwefelsaures Weinöl etc. gebildet werden. Diese Substanzen aber stehen zum Weingeist in einem ganz andern Verhältnisse, als der Aether und das Wasser; sie sind nämlich entstanden in Folge einer gänzlichen Zerstörung des Weingeistes.

Um sowohl den reinen als schwefelsauren Holzäther darzustellen, destilliren Dumas und Peligot 1 Theil Holzgeist mit 8 bis 10 Theilen Schwefelsäure. Erhitzt man ein solches Gemenge, so entwickelt sich augenblicklich eine große Menge schwefliger Säure. Gleichzeitig entstehen Kohlensäure, verschiedene brennbare Gase, Wasser, Essigsäure und der schwefelsaure Holzäther. Man gewinnt sogleich die Ueberzeugung, daß bei diesem Processe eine vollständige Zerstörung des Holzgeistes stattfindet, auf ähnliche Weise, als wenn Holz mit Schwefelsäure gekocht wird, und man begreift kaum, wie diese Erscheinungen in eine Parallele mit denen gesetzt werden konnten, welche der Weingeist darbietet, wenn er unter Einfluß der Schwefelsäure in Aether und Wasser zerfällt.

Bringt man den gereinigten, neutralen, schwefelsauren Holzäther mit einer alkalischen Flüssigkeit zusammen, so wird derselbe, und besonders beim Erwärmen, sogleich zersetzt. Bei dieser Zersetzung bildet sich aber kein *Holzäther*, sondern eine eigenthümliche ätherische, angenehm süß schmeckende Flüssigkeit, welche man durch Destillation leicht rein erhalten kann. Dieser Körper weicht aber in allen seinen Eigenschaften so sehr vom Holzgeist ab, daß eine Verwechslung mit demselben gar nicht möglich ist. Eben so wenig, wie durch Behandlung des schwefelsauren Holzäthers mit Kali, konnte durch gleiche Zersetzung der kleesauren Verbindung Holzgeist gewonnen werden. Ich habe einige Unzen kleesauren

Holzäther, welcher sich leicht in großer Menge darstellen läßt, mit Kali behandelt, aber keine Spur Holzgeist auffinden können. Diese Verbindungen verhalten sich ungefähr zum Holzgeist, wie das schwefelsaure Weinöl zum Weingeist. Aehnliche Verbindungen lassen sich erhalten durch Erhitzen vieler organischer Verbindungen mit einer überwiegenden Menge Schwefelsäure. Mit gegenwärtiger Abhandlung wollte ich einzig und allein nur den Chemikern einige Mittel angeben, durch welche sie leicht die Dumas'sche Theorie über die Natur des Holzgeistes zu prüfen im Stande sind. Ich lasse daher diesen Gegenstand auf sich beruhen, und um so mehr, weil den HH. Dumas und Peligot eine Wiederholung und allenfällige Berichtigung ihrer Versuche unter allen Chemikern am meisten am Herzen liegen muß, und dieß mit Gewißheit von denselben erwartet werden darf.

Verhalten des Kaliums zum Aceton.

Nach einer vorläufigen Nachricht von Kane soll auch das Aceton ein wirklicher Weingeist seyn, und sich zu dem gewöhnlichen Alkohol verhalten, wie, nach Dumas, der Holzgeist.

Behandelt man das reine Aceton mit Kalium, so beobachtet man ganz dieselben Erscheinungen, wie beim Holzgeist angegeben wurde. Das Kalium wird augenblicklich oxydirt, unter bedeutender Wärmeentwicklung und ohne Entwicklung einer permanent elastischen Flüssigkeit. Das gebildete Kali verbindet sich mit dem reducirten Aceton zu einer schwach gelb gefärbten syrupdicken Masse von stark alkalischen Eigenschaften. Durch Behandlung mit Wasser und Destillation mit Kalk erhält man gleichfalls ein schwer flüchtiges Oel, welches leichter ist als Wasser, und den Geruch und Geschmack von Pfeffermünzöl besitzt. Wird dasselbe für sich destillirt, so erhält man anfangs ein dünnflüssiges Destillat, später aber wird es so dickflüssig, daß es kaum aus dem

Retortenhalse fließt. Dieser dickflüssige Theil ist ein Kohlenwasserstoff, welcher der Formel CH_2 entspricht; der dünnflüssige hingegen enthält eine nicht unbedeutende Menge Sauerstoff, und ist ohne Zweifel ein Gemenge von Aceton mit dem bezeichneten Kohlenwasserstoffe. Dieser kann als das Radical des Acetons betrachtet werden, das Aceton selbst als $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}$. Es ist allerdings nicht unwahrscheinlich, daß Verbindungen vorkommen, welche dieselben Zersetzungs- und Verbindungs-Verhältnisse darbieten, wie der Weingeist. Eine solche Verbindung ist vielleicht das Aldehyd. Seine Zusammensetzung und seine Bildung entspricht nämlich ganz der Formel $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Man kann sich sogar vorstellen, das Aceton und der Holzgeist seyen wirkliche Aetherarten solcher eigenthümlicher Weingeiste, von denen der des Aceton z. B. aus $(\text{C}_3\text{H})\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt wäre.

Nach dem Verhalten des Acetons und Holzgeistes zum Kalium müssen diese Verbindungen als Oxyde angesehen werden. Nach dieser Hypothese würde sodann auch der Aether ein Oxyd seyn. Daß der Aether durch Kalium nicht zerlegt wird, steht dieser Hypothese nicht entgegen, weil angenommen werden kann, der Kohlenwasserstoff des Aethers bilde mit Kali keine Verbindung, während der des Acetons eine solche eingeht. Diese Hypothese hat vielleicht mehr für sich, als die, nach welcher das Aceton als ein Weingeist betrachtet wird. So lange aber kein dem Aceton (als Aether gedacht) entsprechender Weingeist bekannt ist, besitzt dieselbe keinen Werth.

Ueber das Valeron.

Valeron nenne ich eine ätherische Flüssigkeit, welche man erhält, wenn reine Baldriansäure mit einem Ueberschuß von Kalk einer trocknen Destillation unterworfen wird. Die Baldriansäure zersetzt sich bei var-

sichtigem Erhitzen in Kohlensäure, welche mit dem Kalk verbunden bleibt, und in Valeron. Durch Rectification über gebrannten Kalk, erhält man dasselbe vollkommen rein. Das Valeron stellt eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischen Geruch, welcher etwas an Baldriansäure erinnert. Der Geschmack ist kühlend ätherisch. Es siedet im Wasserbade weit unter dem Siedpunkte des Wassers. Das Valeron ist leichter als Wasser, und in demselben unlöslich; dagegen mischt es sich mit Weingeist und Aether. Es ist vollkommen neutral und verbrennt mit einer stark rufenden Flamme:

0,455 Grm. Valeron lieferte:

1,250 Grm. Kohlensäure	0,34563 Kohle
0,510 - Wasser	0,05666 Wasserstoff

100 Theile enthalten demnach:

Kohlenstoff	75,75
Wasserstoff	12,45
Sauerstoff	11,90
	<hr/> 100,00.

0,450 Grm. Valeron lieferten:

1,220 Grm. Kohlensäure	0,33734 Kohle
0,500 Wasser	0,0555 Wasserstoff

100 Theile demnach:

Kohlenstoff	74,96
Wasserstoff	12,35
Sauerstoff	12,69
	<hr/> 100,00.

Diese Resultate entsprechen folgenden Atom-Verhältnissen:

9 Atome Kohlenstoff	55,08	76,41
18 - Wasserstoff	9,02	12,48
1 - Sauerstoff	8,00	11,11
<hr/> 1 Atom Valeron	<hr/> 72,08	<hr/> 100,00.

Rechnet man nun zu $C_9H_{18}O$ 1 Atom Kohlensäure, so erhält man $C_{10}H_{18}O_3$, welches der Formel von 1 Atom wasserfreier Baldriansäure entspricht. Das Valeron entsteht demnach aus der Baldriansäure, wie das Aceton aus der Essigsäure.

Verhalten des Kaliums zum Valeron.

Behandelt man Valeron mit Kalium, so zeigen sich wieder dieselben Erscheinungen, wie beim Aceton. Nur ist die Einwirkung minder heftig. Die ölartige Flüssigkeit, welche man durch Reduction des Valerons erhält, kommt in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem reducirten Aceton überein. Man kann daher Aceton und Valeron als verschiedene Oxyde desselben Radicals betrachten.

Bezeichnet man nämlich Valeron mit $(C_9H_{18})+O$
so ist das Aceton $(C_9H_{18})+O_3$.

Das gleiche Verhalten des Holzgeistes, Acetons und Valerons zum Kalium, und die gleiche Entstehung des Acetons und Valerons aus Essigsäure und Baldriansäure giebt zu der Vermuthung Veranlassung, daß auch der Holzgeist seine Entstehung einer organischen Säure verdanke, welche zum Holzgeist sich verhält, wie die Essigsäure zum Aceton.

Wir kennen bis jetzt eine große Reihe organischer Säuren, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten. Bei der trocknen Destillation mit Aetzkalk zersetzen sich dieselben, nach den vorliegenden Erfahrungen, in Kohlensäure, welche mit dem Kalk verbunden bleibt, und in einen flüchtigen, meistens flüssigen Körper; dieser ist entweder sauerstofffrei oder sauerstoffhaltig. Im ersteren Fall wird, wie zum Beispiel bei der Benzoësäure, zugleich noch 1 Atom Wasser zerlegt, was im letzteren, wie bei der Essigsäure, nicht der Fall ist. Zu den Säuren, welche einen sauerstoffhaltigen Körper liefern, gehört auch die Buttersäure. Der letztere hat viele Ähnlichkeit mit

dem Valeron. Dagegen liefern einige Fettsäuren ein sauerstofffreies Destillat, so namentlich Stearinsäure und Oelsäure. Zwar enthalten das Stearon und Oleon, nach den Untersuchungen Bussy's, ebenfalls Sauerstoff. Nach den Untersuchungen aber, welche Hr. Morin aus Genf in meinem Laboratorium vorgenommen hat, sind diese Verbindungen sauerstofffrei, und bestehen aus CH_2 . Diese Verschiedenheit in der Zersetzung dieser Säure steht sicher mit der eigenthümlichen Zusammensetzung derselben im Zusammenhang. Es wäre überhaupt zu wünschen, daß ganze Reihen von organischen Verbindungen, welche in gewissen Beziehungen mit einander übereinkommen, durch ein und dasselbe Reagenz zersetzt, und die Zersetzungsproducte von einem etwas allgemeinen Standpunkte aus betrachtet würden; so z. B. alle organische Säuren, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten, durch Kalk zerlegt, und allein nur beobachtet würden, welche sauerstofffrei und welche sauerstoffhaltige Verbindungen liefern. Durch solche Untersuchungen würde oft der Wissenschaft ein größser Gewinn erwachsen, als durch die genaueste Untersuchung einer einzeln stehenden Beobachtung. Diese Ideen haben mich bei gegenwärtiger Arbeit geleitet, was ich bei Beurtheilung derselben zu berücksichtigen bitte. Daß die mitgetheilten Beobachtungen reichlichen Stoff zu ferneren Untersuchungen darbieten, glaube ich nicht versichern zu dürfen.

V. *Ueber das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak; von Heinrich Rose.*

Bei den Versuchen, die ich vor einiger Zeit mit dem wasserfreien schweflichtsauren Ammoniak anstellte, liefs ich beide Gasarten, das Ammoniak- und das Schweflichtsäure-Gas, im gut getrockneten Zustande, in ein gut ge-