

Chemie der zusammengesetzten Radikale.

Organische Chemie.

§. 1. *Zusammengesetzte Radikale* nennt man gewisse zusammengesetzte Körper, welche die Fähigkeit besitzen, mit einfachen Körpern Verbindungen einzugehen, die sich analog verhalten, wie die Verbindungen zweier einfacher Körper; in denen also die letztern ersetzt, vertreten werden können durch ihre Aequivalente von anderen einfachen Körpern.

§. 2. Die zusammengesetzten Radikale verbinden sich untereinander; sie bilden mit Sauerstoff und Schwefel *Säuren* und *Basen*, manche davon vereinigen sich mit dem Wasserstoff zu *Wasserstoffsäuren*.

§. 3. Alle organische Verbindungen lassen sich in gewisse Gruppen ordnen, deren Anfangspunkt ihr *Radikal* bildet; die einzelnen Individuen dieser Gruppen entstehen durch Verbindung des Radikals mit den einfachen Körpern, und durch Vereinigung dieser neuen zusammengesetzten Körper mit andern Zusammensetzungen.

§. 4. Wenn einer dieser Verbindungen ein oder mehrere ihrer Bestandtheile entzogen wird, so entsteht eine neue Verbindung mit verändertem Radikal. Schwefelcyan zerfällt bei 130° in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Mellon; 4 At. Schwefelcyan $N_3C_8S_8$ zerlegen sich in $S_4C_2 + N_3C_6 + S_1$. Alkohol, welchem 4 At. Wasserstoff entzogen werden, giebt Aldehyd. $(C_4H_{10}O + aq) - H_4 = C_4H_6O + aq$.

§. 5. Wenn in einer sauerstoffhaltigen organischen Verbindung der Sauerstoff ersetzt, vertreten wird durch sein Aequivalent Schwefel, so entsteht eine, der *Sauerstoffverbindung* in ihren Eigenschaften ähnliche, *Schwefelverbindung* des nämlichen Radikals. Alkohol $C_4H_{10}O + H_2O$ giebt Mercaptan $C_4H_{10}S + SH_2$; Cyansäure $Cy_2O + H_2O$ giebt Schwefelcyanwasserstoffsäure $Cy_2S + SH_2$.

§. 6. Wenn der Wasserstoff in einer organischen Verbindung vertreten wird durch sein Aequivalent Chlor oder Sauerstoff, so zerlegt sie sich in eine ähnliche Verbindung oder in mehrere neue Verbindungen eines einfacheren Radikals. Aldehyd giebt mit Chlor, Salzsäure und Chloral: $C_4H_6O + aq$ mit 12 At. Chlor = 1 At. Chloral, $C_4Cl_6O + aq$, und 3 At. Cl_2H .

Wasserfreier Zucker $C_{12}H_{18}O_9$, in welchem die 18 At. Wasserstoff ersetzt werden durch 9 At. Sauerstoff (bei Behandlung mit übermangansaurem Kali) verwandelt sich in 6 At. Kleesäure. Alkohol, $C_2H_{10}O + aq$, in welchem die 10 At. Wasserstoff ersetzt werden durch 5 At. Sauerstoff, giebt 2 At. Kleesäure.

§. 7. Alle Verbindungen zusammengesetzter stickstofffreier Radikale, wenn sie der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt werden, zerfallen in höhere oder niedere Oxidationsstufen einfacherer Radikale, je nach der Menge des vorhandenen Sauerstoffs. So entsteht durch Behandlung des Alkohols mit oxidirenden Materien Acetal, Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Klee- säure, Kohlensäure und Wasser. Die beiden letzteren sind unter allen Umständen die Endprodukte der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff.

§. 8. Bei dem Zusammenbringen organischer stickstofffreier Verbindungen mit concentrirter oder wasserfreier Schwefelsäure werden sie auf zweierlei Weise zersetzt: entweder entzieht die Säure der Verbindung Wasser, oder Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß wo sie Wasser bilden; in diesem Fall vereinigen sich die übrigen Bestandtheile zu einer oder mehreren neuen Verbindungen (Kleesäure und Schwefelsäure giebt Wasser, Kohlenoxid und Kohlensäure); oder die Säure giebt zu gleicher Zeit Sauerstoff an einen Theil des Kohlenstoffs der Verbindung ab, wodurch ähnliche Produkte neben schwefliger Säure gebildet werden, oder die Säure giebt Sauerstoff an den Wasserstoff der Verbindung ab; in diesem Fall geht sie in Unterschwefelsäure über, welche mit der veränderten organischen Substanz gewöhnlich eine sehr innige Verbindung eingeht.

§. 9. *Hydrate organischer Oxide* von basischen Eigenschaften werden von *Sauerstoffsäuren* in der Art zerlegt, daß sich die letztere mit dem Oxide verbindet, während das Wasser des Hydrats abgeschieden wird; bei der Einwirkung von *Wasserstoffsäuren* auf dieselben Körper geht dieselbe Zersetzung aber unter Reduktion des Oxids vor sich, es entsteht eine Verbindung des Radikals des Oxids mit dem Radikal der Wasserstoffsäure.

§. 10. Wenn bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine organische Materie nur der Wasserstoff der letzteren hinweggenommen, oxidirt wird, so geschieht es häufig, daß eine neue Verbindung mit einer niederen Oxidationsstufe des Stickstoffs entsteht, welche allen Kohlenstoff der organischen Substanz enthält.

§. 11. Bei der Einwirkung starker Säuren auf stickstoffhaltige Körper entsteht sehr häufig, durch Hinzutreten der Bestandtheile des Wassers, auf der einen Seite Ammoniak, was sich mit der Säure verbindet, und auf der anderen eine Oxidationsstufe eines neuen Radikals, worin aller Kohlenstoff des stickstoffhaltigen Körpers enthalten ist. (Blausäure und Salzsäure. Oxamid, Harnstoff und Schwefelsäure.)

§. 12. Kalihydrat zerlegt im Schmelzen alle stickstofffreien organischen Körper, und zwar, wenn es in hinreichender Menge angewendet wird, ohne Abscheidung von Kohle; die Produkte, die sich hierbei bilden, sind die nämlichen, welche durch kräftige Oxidationsprozesse hervorgebracht werden;

unter allen Umständen wird hierbei Wasser zerlegt, dessen Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der Substanz vereinigt, während sein Wasserstoff frei wird und sich als Gas entwickelt, oder ebenfalls eine neue Verbindung eingeht. Je nach der Temperatur, der die Mischung ausgesetzt wurde, sind die Endprodukte dieser Zersetzung entweder Humussäure, Essigsäure und Kleesäure, oder nur Kohlensäure. (Weinsäure $C_6H_8O_{10}$ mit Kalihydrat geschmolzen zerlegt sich in Kleesäure, $2C_2O_3$, Essigsäure $C_4H_6O_3$ und Wasser H_2O .)

§. 13. Alle stickstoffhaltigen Körper zerlegen sich beim Kochen mit Kalilauge, oder Schmelzen mit Kalihydrat; die Produkte sind meistens die nemlichen, welche bei der Einwirkung starker Säuren auf dieselben Körper hervorgebracht werden, nur daß beim Kali das Ammoniak frei wird, während die gebildeten Oxydationsstufen des neuen Kohlenstoffradikals mit dem Kali verbunden bleiben. Manche an Stickstoff sehr reiche Materien verwandeln sich hierbei unter Abscheidung von einem Theil ihres Stickstoffs als Ammoniak, unter Aufnahme von Sauerstoff, in Cyansäure, die, mit Kali vereinigt, der weiteren Zersetzung sich entzieht; in diesem Falle geht die vollständige Zersetzung in Ammoniak und in Kohlensäure vor sich, wenn der geschmolzene Rückstand, in wenig Wasser aufgelöst, gekocht wird.

§. 14. Werden organische Körper der trocknen Destillation unterworfen, so vereinigen sich ihre Bestandtheile, mit oder ohne Abscheidung von Kohle, zu neuen flüchtigen Verbindungen einfacherer Radikale. Je nach der Temperatur wechseln hierbei die Produkte; man kann mehrere Perioden der Destillation unterscheiden. In der *ersten* bilden sich organische Säuren mit einfacherem Radical, Kohlensäure, Wasser, und brennbare mit Wasser mischbare Flüssigkeiten. In der *zweiten* entstehen Zersetzungsprodukte aus den in der ersten Periode neu gebildeten Körpern; der Sauerstoff der Säuren vereinigt sich wieder mit Wasserstoff und mit Kohlenstoff der nemlichen Materie zu einfacheren Verbindungen, zu Kohlenoxid, Kohlensäure und Wasser; es scheidet sich meistens Kohle ab und der übrige Kohlenstoff und Wasserstoff verbinden sich zu flüssigen oder festen ölartigen Körpern.

In der *letzten* Periode erhält man nur Kohle und luftförmige Körper, meistens Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxid, ölbildendem Gas und Sumpfgas.

Stickstoffhaltige Körper bilden unter denselben Umständen in der ersten Periode Ammoniak, zuweilen auch Cyansäure, in der letzten Cyan oder Blausäure.

§. 15. Wird eine organische Verbindung mit einer starken, durch Glühhitze nicht reducibaren, Basis derselben Zersetzung unterworfen, so zerlegt sie sich meistens in Kohlensäure, welche mit der Basis verbunden bleibt, und in einen oder mehrere neue Körper. Enthalten die letzteren Produkte

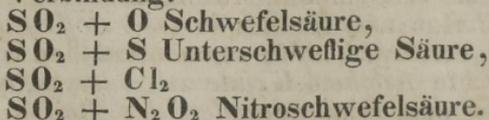
Sauerstoff, so kann ihnen durch neue Destillation mit der Basis dieser Sauerstoff, in der Form von Kohlensäure, zuletzt gänzlich entzogen werden, in der Art, dafs man die übrigen Bestandtheile der Substanz, in der Form von flüssigen, festen oder gasförmigen, Kohlenwasserstoffverbindungen erhält.

Theorie der organischen Säuren.

§. 16. Das Verhalten der Verbindungen zusammengesetzter Radikale hat zu einer neuen und veränderten Betrachtungsweise, der chemischen Zusammensetzungen überhaupt, Veranlassung gegeben.

§. 17. Es ist früher (§. 221.) erwähnt worden, dafs wenn ein Körper A sich mit einem andern B in mehreren Verhältnissen vereinigt, dafs die Menge von B in der zweiten Verbindung doppelt, die der dritten dreimal etc., so grofs ist als in der ersten. Diese Erfahrung hat man zu einem für sich bestehenden *Gesetz* erhoben, allein bei näherer Betrachtung ergiebt es sich von selbst, dafs sie eine nothwendige Folge der Proportionen seyn mufs. Wenn sich in der That Blei mit Sauerstoff zu Bleioxid vereinigt, und diese Verbindung besitzt Verwandtschaft zu einer neuen Quantität Sauerstoff, so kann sich mit dem gebildeten Oxid nicht mehr und nicht weniger als ein Aequivalent Sauerstoff oder 2 Aeq. Bleioxid mit 1 Aeq. Sauerstoff verbinden. Aus dieser Betrachtungsweise folgt von selbst, dafs der Sauerstoff in dem Bleihyperoxid auf eine andere Weise gebunden ist, als der in dem Oxid, dafs die Schwefelsäure und das Wasserstoffhyperoxid z. B. mit eben so grofser Wahrscheinlichkeit als Verbindungen von schwefliger Säure mit Sauerstoff, oder von Wasser mit Sauerstoff, angesehen werden können.

Aus dieser Betrachtungsweise folgt ferner, dafs das zweite Atom Sauerstoff in dem Wasserstoffhyperoxid, und das dritte Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure, ersetzt, vertreten werden können durch *Aequivalente* von andern, sowohl einfachen als zusammengesetzten, Körpern. Denkt man sich das dritte Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure ersetzt durch Schwefel, so erhält man die Formel der unterschweifligen Säure; durch Stickstoffoxidgas ersetzt, hat man die Formel der von *Pelouze* entdeckten Nitroschwefelsäure, durch Chlor die von *Regnault* entdeckte Verbindung.



Wird das 2te Atom Sauerstoff in dem Wasserstoffhyperoxid vertreten durch Chlor, so erhält man das Chlorhydrat.

§. 18. Diese Ansicht setzt also voraus, dafs Verbindungen zusammengesetzter Körper mit einfachen Körpern nicht allein möglich, sondern auch wahrscheinlich sind. Wie man

leicht bemerkt, erleidet die Sättigungscapacität der schwefligen Säure keine Veränderung, wenn sie 1 At. Sauerstoff mehr aufnimmt, oder wenn dieser Sauerstoff vertreten wird durch Schwefel, oder durch Stickstoffoxid; an dieser Fähigkeit können mithin diese Materien keinen Antheil haben.

Man hat versucht, diese Ansicht zur Erklärung einiger Erscheinungen anzuwenden, welche manche anorganische Säuren sehr häufig darbieten, wenn sie mit organischen Verbindungen zusammentreffen, und die darin besteht, dafs in die Zusammensetzung der wasserfreien anorganischen Säure eine organische Verbindung aufgenommen wird, ohne ihre sauren Eigenschaften aufzuheben oder ihre Sättigungscapacität zu vermindern. (Naphthalin und Schwefelsäure, Benzol (Benzin) und Schwefelsäure.)

Allein man kennt eine grofse Menge anderer Verbindungen, wo sich diese Erklärungsweise durchaus nicht anwenden läfst. Unter dem Namen *Mandelsäure* kennt man eine Verbindung von Ameisensäure mit Bittermandelöl, $C_2 H_2 O_3 + C_{14} H_{12} O_2$, worin die Sättigungscapacität der Ameisensäure unverändert geblieben ist.

Es ist klar, dafs in diesem Körper das Bittermandelöl einen Bestandtheil der wasserfreien Säure ausmacht, allein eine Vertretung von einem ihrer Elemente durch den hinzugekommenen zusammengesetzten Körper, was die obige Ansicht voraussetzt, findet nicht statt.

Die von dem unsterblichen Entdecker des Kaliums über die Natur der Chlor- und Jod-Säure zuerst aufgestellte Ansicht scheint eine sehr einfache und befriedigende Erklärung dieser und anderer anomaler Erscheinungen abzugeben.

Dehnt man die Ansicht von *Davy* auf alle wasserhaltigen Säuren aus, so lassen sich daraus folgende Gesetze erschliessen:

1) *Die wasserhaltigen Säuren sind gewisse Verbindungen eines oder mehrerer Elemente mit Wasserstoff, in denen der letztere vertreten werden kann durch Aequivalente von Metallen.*

Die Fähigkeit einer solchen Säure, eine Basis zu neutralisiren; ist hiernach abhängig von diesem ersetzbaren Wasserstoff; wenn man die übrigen Elemente dieser Säuren zusammengenommen das *Radikal* nennt, so hat die Zusammensetzung des Radikals hierauf keinen Einfluss.

2) *Wenn mithin die Menge des Wasserstoffs ausserhalb des Radikals sich vermehrt oder vermindert, so nimmt die Sättigungscapacität in gleichem Grade zu, oder sie nimmt ab.*

3) *Treten zu den Bestandtheilen des Radikals unbestimmte Quantitäten der nämlichen Elemente, oder verschiedener Elemente, während die Menge des ersetzbaren Wasserstoffs die nämliche bleibt, so vergrößert sich das Gewicht des Atoms der Säure, aber die Sättigungscapacität bleibt unverändert.*

§. 19. Salze sind, nach dieser Theorie, entweder Verbindungen von Metallen mit einfachen Körpern, z. B. die Haloidsalze, oder mit zusammengesetzten Körpern, welche die Stelle der einfachen vertreten. Sie können entweder entstehen beim Zusammenkommen des einfachen Körpers mit dem Metall (Chlor und Eisen), oder der Wasserstoffsäure mit einem Metalloxid (Chlorwasserstoff mit Eisenoxidul, Schwefelsäure ($\text{SO}_4 + \text{H}_2$) mit Eisenoxidul (FeO), oder einer Sauerstoffsäure (SO_3) mit Metalloxid (BaO).

§. 20. Wenn sich eine Wasserstoffsäure mit einem Metalloxid vereinigt, so findet in manchen Fällen keine Reduktion statt, oder das neugebildete Wasser bleibt in der Verbindung; dieses Wasser ist in einer andern Weise gebunden als das Kristallwasser, was sich mit dem Salze vereinigt hat; auf die Siedhitze des Wassers erwärmt verlieren diese Salze das Kristallwasser, allein das aus dem Sauerstoff des Oxids und dem Wasserstoff der Säure entstehende Wasser wird nicht abgetrennt.

§. 21. Die Abscheidung dieses Wassers, und somit eine Reduktion des Oxids und der Wasserstoffsäure, kann in diesen Fällen augenblicklich bewirkt werden durch das Zusammenbringen dieser Salze mit andern, welche die Fähigkeit besitzen, Doppelverbindungen damit einzugehen. Salzsäure Magnesia $\text{Cl}_2\text{H}_2 + \text{OMg}$ giebt mit Salmiak $\text{Cl}_2\text{Mg} + \text{Cl}_2\text{N}_2\text{H}_5$. Schwefelsäure Magnesia $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{OMg}$ giebt mit Salmiak $\text{SO}_4\text{Mg} + \text{Cl}_2\text{N}_2\text{H}_5$.

§. 22. Die Fähigkeit einer Base, eine Säure zu neutralisiren, ist nach dieser Theorie nicht allein abhängig von ihrer Stellung in der elektrischen Reihe, sondern zwischen zwei Basen von gleichen basischen Eigenschaften ist bei derjenigen Basis diese Fähigkeit gröfser, welche mit gröfserer Leichtigkeit reducirt werden kann. Das Silberoxid mufs unter allen Basen diese Fähigkeit in höherem Grade besitzen als die andern.

§. 23. Diese Ansicht hebt die Scheidewand auf, welche man zwischen den Haloidsalzen und Sauerstoffsalzen gezogen hat; keine der bekannten Erfahrungen steht mit derselben im Widerspruch, und es ist in der organischen Chemie von besonderer Wichtigkeit, sich mit der Form bekannt zu machen, in der sie uns die Säuren und ihre Verbindungen betrachten läfst, indem sie als Hilfsmittel dienen kann, sich von vielen Erscheinungen Rechenschaft zu geben, worüber die gewöhnliche Ansicht keinen Aufschluß giebt.

§. 24. Unter dem Hydrat einer Säure verstehen wir in dem Folgenden Verbindungen von 1—2 und 3 Aequivalenten Wasserstoff mit gewissen andern Elementen, die, mit einander verbunden gedacht, das Radikal der Säure darstellen. Essigsäure-Hydrat ist hiernach eine Verbindung von H_2 mit $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. In der Beschreibung der Verbindungen selbst bedienen wir uns aber der gewöhnlichen Bezeichnungsweise.

Eintheilung der organischen Säuren.

§. 25. Man theilt die organischen Säuren ein in *einbasische*, *zweibasische* und *dreibasische* Säuren.

§. 26. Die *einbasischen* Säuren verbinden sich in ihren neutralen Salzen mit 1 Aeq. Basis, durch deren Aufnahme 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrate der Säure abgeschieden wird.

Die *Salze* der einbasischen Säuren verbinden sich, zum Theil mit andern derselben Art, zu *Doppelsalzen*, oder mit dem Hydrat der nämlichen Säure zu *sauren Salzen*.

Die *sauren Salze* der einbasischen Säuren zerlegen sich, wenn sie mit löslichen Basen zusammengebracht werden, in zwei oder mehr neutrale Salze, die sich durch Kristallisation von einander trennen lassen, im Fall sie ungleich löslich oder einander nicht isomorph sind.

Die *basischen Salze* der nemlichen Säuren enthalten *zwei* oder mehr Aequivalente Basis, durch deren Verbindung mit einem Atom Säure die nemliche Quantität Wasser ersetzt wird, wie durch *ein* Aeq. Basis.

§. 27. Von den *zweibasischen* Säuren verbindet sich *ein* Atom stets mit *zwei* Aequivalenten fixer Basis, welche in der Säure *zwei* Aeq. Wasser ausscheiden und vertreten. Diese beiden Aeq. Basis können seyn zwei Aeq. eines und desselben Metalloxyds, oder zweier Metalloxyde, oder 1 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. einer flüchtigen Basis (Wasser oder Ammoniumoxyd).

Die *sauren Salze* dieser Klasse enthalten nur 1 At. Säure, woher es kommt, dafs keine Trennung erfolgt, wenn sie mit löslichen andern Basen neutralisirt werden.

§. 28. Die *dreibasischen* Säuren neutralisiren *drei* At. Basis; für jedes Atom fixer Basis, was sich mit der Säure vereinigt, wird 1 Atom Wasser abgeschieden und ersetzt durch 1 Atom Metalloxyd.

§. 29. Die *allgemeinen Formeln* für die *Salze der einbasischen Säuren* sind folgende: (R bedeutet wasserfreie Säure, MO Metalloxyd)

R + H₂O Hydrat der Säure.

R + MO neutrales Salz.

(R + MO) + MO basisches Salz.

(2R + 2MO) + MO dto.

(R + MO) + 2MO dto.

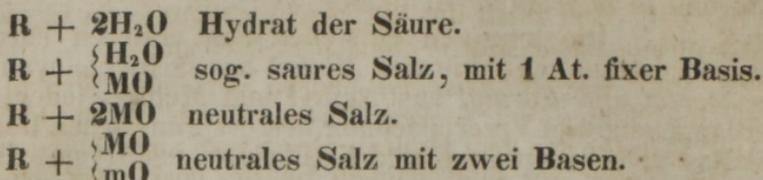
R } + { MO
R } + { MO Doppelsalze mit zwei Basen.

3R } + { MO₃
3R } + { 3MO Doppelsalze mit zwei Basen.

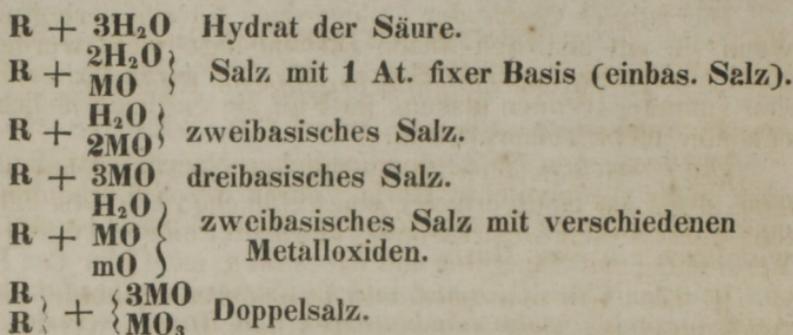
R } + { H₂O
R } + { MO saure Salze.

2R } + { 2H₂O
R } + { MO saure Salze.

Allgemeine Formeln für die Salze der zweibasischen Säuren:



Allgemeine Formeln für die Salze der dreibasischen Säuren:



§. 30. Die einbasischen Säuren liefern bei der trocknen Destillation nur selten sogenannte Pyrogensäuren, die aber stets, wenn sie gebildet werden, den Charakter von *einbasischen* Säuren besitzen.

§. 31. Die zweibasischen Säuren liefern unter denselben Umständen sehr oft zwei neue einbasische Säuren (Gallussäure).

§. 32. Die dreibasischen Säuren liefern entweder drei Atome einer *einbasischen* Säure (Cyanursäure) oder zwei *einbasische* neue Säuren, oder eine *zweibasische* und eine *einbasische* Säure (Meconsäure).

§. 33. In dem Folgenden werden die organischen Verbindungen abgehandelt in der Ordnung, wie man sie sich aus einem wirklich existirenden, oder einem hypothetischen, Radikal entsprungen denkt; an eine jede Verbindung reihen sich diejenigen an, die aus der partiellen Zersetzung derselben hervorgehen, so daß sich demnach von selbst begrenzte Gruppen bilden, deren einzelne Glieder sehr häufig aus andern Radikalen abgeleitet werden können, die mithin zweien und mehr Reihen angehören. Diese Ordnung ist nicht systematisch, allein sie eignet sich zur Auffassung der Veränderungen und Metamorphosen, welche die organischen Materien erleiden, besser wie jede andere.

§. 34. Die bekannten *Säure bildenden Radikale* sind: gewisse Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff (Kohlenoxide), Cyan, Mellon, Benzoyl, Cinnamyl, Salicyl, Acetyl, Formyl. *Basen bildende Radikale* sind Aethyl, Methyl.

§. 35. Die Radikale lassen sich eintheilen in *ursprüngliche* und in *abgeleitete* Radikale.

§. 36. Die letzteren entstehen aus ersteren entweder durch Zersetzungen, wie das *Mellon* aus Schwefelcyan oder das *Acetyl* und *Formyl* aus Aethyl und Methyl, oder durch Verdoppelung und Verdreifachung des ursprünglichen Radikals wie das der Cyanursäure und Knallsäure aus Cyan. Höchst wahrscheinlich sind Benzoyl und Cinnamyl ebenfalls abgeleitete Radikale.

ERSTE ABTHEILUNG.

I. Säure bildende organische Radikale.

1) *Kohlenoxid*. Formeln: $\text{CO} - \text{C}_2\text{O}_2 - \text{C}_2\text{O}$ (S. 315.)

§. 37. In gewissen Verbindungsreihen läßt sich das Kohlenoxid als der Stellvertreter eines einfachen Körpers betrachten; unter diesem Gesichtspunkt betrachtet entsteht durch seine Verbindung mit Sauerstoff die *Kleesäure*, mit Chlor das *Phosgen*, mit Amid das *Oxamid*, und als Zersetzungsprodukt seiner Kaliumverbindung die *Krokonsäure* und *Rhodizonsäure*.

Kohlenoxid und Sauerstoff.

Kleesäure.

Formeln: $2\text{CO} + \text{O} = \text{C}_2\text{O}_3$ (Einbasische Säure.) Symb. $\bar{\text{O}}$.

2 At. Kohlenstoff	= 152,87
3 At. Sauerstoff	= 300,00
<hr/>	
1 At. hypoth. wasserfr. Kleesäure	= 452,87
1 At. Hydrätwasser	= 112,48
<hr/>	
1 At. Kleesäurehydrat	= 565,35
2 At. Krystallwasser	= 224,96
<hr/>	
1 At. krystallis. Kleesäure	= 790,31

Synonyme. Sauerkleesäure, Zuckersäure, kohlige Säure, Oxalsäure (Acid. oxalicum, — Sacchari, — carbonosum).

1776 von *Scheele* entdeckt. Mit Eisenoxid im Mineralreich als *Humboldtit*, in sehr vielen Pflanzen, den Gattungen *Oxalis*, *Rumex* etc., an Kali, in Wurzeln, *Rhabarber*, *Tormentill*, *Bistorta*, *Gentiana*, *Saponaria*, *Rumex*-Arten etc., in vielen Flechtenarten, *Parmelia cruposa*, *Variolariae* etc. an Kalk gebunden; kleesaurer Kalk ist ferner Bestandtheil von *Blasensteinen*, die Kleesäure ist ein Zersetzungsprodukt der *Harnsäure*, sie ist das allgemeinste Produkt der Oxidation stickstofffreier organischer Materien, durch Salpetersäure, oder der nemlichen Materien mit Kalihydrat (*Gay-Lussac*), oder mit übermangansaurem Kali (*Gregory* und *Demarçay*), ferner ein Zersetzungsprodukt des Cyans mit Wasser und Ammoniak.

§. 38. Man erhält die Kleesäure am einfachsten: 1) aus Zucker, oder besser Kartoffelstärke, die man mit 5 Theilen Salpetersäure von 1,42 und 10 Theilen Wasser gelinde erwärmt, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat, und bis zur Kristallisation abdampft. Die erhaltenen Kristalle läßt man

auf Papier, oder porösen Ziegelsteinen, trocken werden und reinigt sie durch eine neue Kristallisation. Im Großen geschieht die Erwärmung in offenen cylindrischen Töpfen von Steinzeug, welche mit warmem Wasser umgeben sind, im Kleinen in Porzellanschalen. Aus 12 Th. Kartoffelstärke erhält man 5 Th. Kleesäure. Die Mutterlauge wird mit etwas Salpetersäure versetzt und weiter erwärmt, wodurch man eine neue Kristallisation von Kleesäure erhält. Man fährt auf diese Weise fort bis sie gänzlich aufgearbeitet ist. Diese Methode wird, des wohlfeilen Preises der Salpetersäure wegen, jetzt ausschließlich im Großen angewendet. Anhängende Salpetersäure entfernt man von den Kristallen durch gelindes Erwärmen in einer Porzellanschale, oder durch mehrmalige Kristallisation. 2) Oder eine Auflösung von saurem kleesaurem Kali wird mit Bleiessig, oder mit einer Auflösung von Schwefelbarium, vollständig gefällt, der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen, noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die klar abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Kristallisation abgedampft. Zur Zersetzung des Blei- oder Barytniederschlags nimmt man auf 7 Theile des verbrauchten Sauerkleesalzes 5 Th. Schwefelsäurehydrat, das man mit 10 Th. Wasser verdünnt. Man nimmt $\frac{2}{10}$ dieser verdünnten Schwefelsäure und trägt nach und nach den feuchten Baryt- oder Bleiniederschlag hinein; es entsteht sogleich schwefelsaurer Baryt oder Bleioxid, während die Kleesäure sich im Wasser löst. Nachdem die Mischung einige Stunden gestanden hat, gießt man die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand mehrmals aus. Die erhaltenen Flüssigkeiten liefern beim Abdampfen Kristalle von reiner Kleesäure; einen möglichen Bleigehalt entfernt man mit Schwefelwasserstoffgas. Auf den Rückstand von schwefelsaurem Bleioxid oder Baryt, welcher noch etwas unzersetzten kleesauren Baryt oder Bleioxid enthält, gießt man das zurückbehaltene Zehntel der verdünnten Schwefelsäure und erwärmt mit Zusatz von Wasser; man erhält daraus noch etwas schwefelsäurehaltige Kleesäure, die man durch Waschen reinigt.

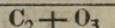
Erklärung. Die Entstehung der Kleesäure aus organischen Materien ist eine Folge der Oxidation ihrer Elemente durch den Sauerstoff der Salpetersäure, namentlich geben diejenigen Substanzen eine verhältnißmäßige größere Quantität, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß wie im Wasser enthalten; bei Oxidationen in niedrigerer Temperatur entstehen niedrigere Oxidationsstufen, die Kleesäure kann in ihrem wasserfreien Zustande als ein Oxid des Kohlenstoffs angesehen werden. Die Bildung der Kleesäure durch den Sauerstoff des übermangansauren Kali's ist S. 64 erklärt.

Durch Wechselzersetzung von kleesaurem Kali mit Schwefelbarium entsteht Schwefelkalium und kleesaurer Baryt, durch essigsäures Bleioxid, essigsäures Kali und kleesaures Bleioxid; kleesaurer Baryt und Bleioxid werden durch Schwefelsäure in freie Kleesäure und schwefelsaure Salze zersetzt.

§. 39. Die kristallisirte Kleesäure ist eine Verbindung von Kleesäurehydrat mit Kristallwasser; sie bildet farblos durchsichtige, schiefe, rhombische Säulen mit einer oder zwei Flächen zugeschärft, oder abgestumpften Mittelseiten, woraus ungleich sechseckige Säulen entstehen, mit 2 auch 4 auf den Mittelseitenkanten aufgesetzten Flächen zugeschärft von 1,507 spec. Gew. Ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, wirkt innerlich giftig. (Gegenmittel: kohlenaurer Kalk oder Magnesia alba.) Die Kristalle verlieren in der Wärme, indem sie zerfallen, 28 p. c. Kristallwasser (2 Atome), es bleibt das Hydrat der Kleesäure.

In offenen Gefäßen auf 180° rasch erhitzt, schmilzt die Kleesäure und giebt ihr Kristallwasser ab, ein Theil davon zersetzt sich, ein anderer verflüchtigt sich als Hydrat in weissen stark reizenden Dämpfen, die als wollige kristallinische Masse die Oberfläche der schmelzenden Säure bedecken. In einer Retorte auf 155° erhitzt, zerlegt sie sich vollständig in Kohlenoxidgas, Kohlensäure und Ameisensäure, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt zerlegt sie sich vollständig in Kohlensäure und Wasser. Man kann die wasserfreie Kleesäure auch betrachten als eine Verbindung von 1 At. Kohlenoxid $C+O$
mit 1 At. Kohlensäure $C+2O$



was die Zersetzung derselben in gleiche Volumina Kohlenoxid und Kohlensäure erklärt, wenn sie, oder eines ihrer Salze, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird. Diese Zersetzung findet statt, ohne daß sich die Säure schwärzt, und ohne Entwicklung eines andern Gases; sie giebt ein wichtiges Erkennungs- und Unterscheidungsmittel der Kleesäure und ihrer Verbindungen von andern ab. Beim Erwärmen mit Braunstein, oder andern Hyperoxiden, werden diese zu Oxiden oder Oxidulen reducirt, die sich mit einer Portion der Säure verbinden, während der abgegebene Antheil Sauerstoff eine andere Portion Kleesäure in Kohlensäure verwandelt. (Mittel, um aus dem Volumen der gebildeten Kohlensäure den Sauerstoffgehalt dieser Oxide zu bestimmen.)

Die kristallisirte Kleesäure löst sich in 8 Th. Wasser von 15° , in ihrem gleichen Gewichte kochenden, und in 4 Th. Weingeist von 15° .

Prüfung auf ihre Reinheit. Die Kleesäure muß farblos seyn und darf Papier nicht zerfressen (Salpetersäuregehalt), an der Luft nicht feucht werden, der Niederschlag, den sie mit Barytsalzen bildet, muß sich in Salpetersäure vollkommen lösen; enthält sie Bleioxid, so wird sie mit Hydrothionsäure geschwärzt; sie muß beim Erhitzen sich ohne Rückstand verflüchtigen.

Anwendung. Die Kleesäure und ihre löslichen Salze sind in der analytischen Chemie wichtige Entdeckungs- und Scheidungsmittel des Kalks.

§. 40. In den neutralen kleesauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der wasserfreien Säure wie 1 : 3. Wenn man den Sauerstoff des Metalloxids zu dem der Säure rechnet, so hat man Kohlensäure und Metall. Sehr viele kleesaure Salze, deren Basis ein leicht reducirtbares Metalloxid ist, zerlegen sich in der Hitze in reine Kohlensäure und Metall (kleesaures Silberoxid unter schwacher Verpuffung). Die alkalischen kleesauren Salze entwickeln in der Hitze Kohlenoxidgas, während kohlen-saure Alkalien zurückbleiben. Viele Metalloxide, mit kleesauren Metalloxiden zusammenerhitzt, werden durch das freiwerdende Kohlenoxidgas zu Metall reducirt. Alle kleesauren Salze entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, ohne sich zu schwärzen, Kohlensäure und Kohlenoxidgas; es giebt *neutrale* und *saure kleesaure Salze*; die letztern enthalten doppelt, zuweilen viermal, so viel Säure wie die ersteren.

Kleesaures Ammoniak, neutrales, $\bar{O}, N_2H_5O + aq = \bar{O}, Am + 2aq$, erhält man durch Sättigung der reinen Kleesäure mit ätzendem oder kohlen-saurem Ammoniak, oder durch Zerlegung von kleesaurem Bleioxid mit Schwefelammonium, und Verdunsten der Lösungen zur Kristallisation.

Man kann es auch durch Neutralisation des vierfach kleesauren Kali's mit Kohlensäurem Ammoniak gewinnen, wobei die erste Kristallisation aus kleesaurem Ammoniak besteht, was man von einem Kaligehalte durch mehrmalige Kristallisation vollkommen reinigt; die Mutterlauge enthält neutrales kleesaures Kali.

Dieses Salz kristallisirt in langen, farblos durchsichtigen Prismen, deren Kernform die grade rhombische Säule ist, von salzig stechendem Geschmack, ist schwieriger löslich als die Kleesäure, verwittert an warmer Luft und verliert 12,6 p. c. Kristallwasser. Dient als Scheidungsmittel des Kalks von der Bittererde und im Allgemeinen als Fällungsmittel des Kalks. In der Hitze liefert es als das merkwürdigste Zersetzungsmittel des Kalks. *Oxamid*. Dampft man eine Auflösung dieses Salzes mit Chlorkalium, Chlornatrium ab und glüht den trocknen Rückstand, so entwickelt sich Salmiak und ein Theil der Alkalimetalle wird in kohlensaures Salz verwandelt. v. Kobell.

Das saure kleesaure Ammoniak, \bar{O}_2 , Am $H_2O + 2aq$, ist schwieriger löslich als das neutrale. Die Kleesäure bildet ferner mit Ammoniak ein vierfach saures Salz.

Kleesaures Kali.

a) *Einfach (neutrales) kleesaures Kali.* (Kali oxalicum, Oxalalalicus seu Potassae.)

Formel: \bar{O} , KO + aq.

1 At. Kleesäure	= 452,87
1 At. Kali	= 589,92
1 At. Wasser	= 112,48
<hr/>	
1 At. kristallisirtes kleesaures Kali	= 1155,27

§. 41. Das einfach kleesaure Kali erhält man durch Neutralisation des (im Handel vorkommenden) sauren Salzes, oder der Kleesäure durch kohlensaures Kali, und Abdampfen bis zur Kristallisation. Seine Eigenschaften sind: es kristallisirt in farblos durchsichtigen, rhombischen, ungleich sechsseitigen Säulen mit zwei Flächen schief zugeschärft, ist luftbeständig, verliert bei 160° , indem es undurchsichtig wird, 9,7 proc. Wasser, schmeckt stechend salzig, ist in 3 Th. Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

Beim Zusammenschmelzen organischer Materien, Papier, Weinstein etc. mit Kalihydrat entsteht dieses Salz ebenfalls.

b) *Zweifach (saures) kleesaures Kali.* (Kali bioxalicum.)

Formel: \bar{O}_2 , KO + 3aq.

1 At. wasserfreies kleesaures Kali	= 1042,79
1 At. Kleesäurehydrat	= 565,35
2 At. Wasser	= 224,96
<hr/>	
1 At. krist. zweifach kleesaures Kali	= 1833,10

Synonyme. Sauerkleesalz, Kleesalz. (Oxalium, Sal Acetosellae, Bioxalalalicus.)

§. 42. Dieses Salz wird im Großen durch Sättigen von einem Gewichtstheil kristallisirter Kleesäure mit Kohlensäurem Kali und nachherigen Zusatz von einem gleichen Gewichtstheil kristallisirter Kleesäure und Kristallisation dargestellt. (Früher durch Auspressen des Sauerklee's, Klären des Saftes mit Eiweiß oder Milch, und Abdampfen zur Kristallisation.)

§. 43. Die Eigenschaften des doppelt kleesauren Kali's sind: es kristallisirt in durchscheinenden, farblosen, schiefen, rhombischen Säulen, schmeckt und reagirt stark sauer, wirkt giftig, löst sich in 40 Th. kaltem, in 6 Th. kochendem Wasser; unlöslich in Weingeist.

Prüfung auf seine Reinheit. Muß beim Erhitzen schmelzen und zer-
setzt werden, ohne brenzlichen Geruch zu geben, und einen grauen, kei-
nen schwarzen Rückstand hinterlassen. Beigemischer Weinstein wird
durch einen kohligen Rückstand und den eigenthümlichen brenzlichen Ge-
ruch beim Glühen erkannt; saures schwefelsaures Kali durch die gewöhn-
lichen Reagentien auf Schwefelsäure. Wenn von zwei gleichen Gewichtstheilen dieses Salzes der eine Theil ge-
glüht und der Rückstand (kohlen-
saurer Kali) der Auflösung des andern hinzugesetzt wird, so muß diese
Auflösung alle saure Reaction verlieren; geschieht dies nicht, so ist es
kein doppelt kleesaures Kali, sondern das folgende Salz, was unter die-
sem Namen gegenwärtig ausschließlich im Handel vorkommt.

Anwendung. Dient zur Darstellung des *pulv. Nitri oxalici pharmaco-
cop. suecic.* Wird zum Ausmachen von Flecken, die von Metallsalzen
(Tinte etc.) herrühren, wie das folgende, angewendet.

c) Vierfach kleesaures Kali. (Kali quadroxalicum.)

Formel: $\bar{O}_4, KO + 7aq.$

1 At. wasserfreies kleesaures Kali	=	1042,79
3 At. Kleesäurehydrat	=	1696,05
4 At. Wasser.	=	449,92
<hr/>		
1 At. vierfach kleesaures Kali	=	3188,76

Synonyme. Quadroxalas kalicus. Kommt im Handel als doppelt klee-
saurer Kali vor.

§. 44. Aus einer Auflösung des doppelt kleesauren Kali's in Salzsäure, kristallisirt vierfach kleesaures Kali; wird im Großen durch Sättigen von 1 Th. kristallisirter Kleesäure mit kohlen-
saurer Kali und Hinzufügen von 3 Th. krist. Kleesäure
bereitet.

§. 45. Die Eigenschaften des vierfach kleesauren Kali's sind: es kristallisirt in farblos durchsichtigen, schiefen Octaedern, an welehen zwei Ecken abgestumpft sind; ist in Wasser schwerer löslich wie das doppelt kleesaurer, verliert bei 128°
4 At. Wasser (14 p. c.), in höherer Temperatur verflüchtigt
sich Kleesäure unter Zersetzung.

Prüfung auf seine Reinheit. Verhält sich in der Wärme dem doppelt
kleesauren Kali ähnlich; werden drei Gewichtstheile durch Glühen in koh-
len-saurer Kali verwandelt und zu einer Auflösung von 1 Gewichtstheil des
Salzes gesetzt, so erhält man neutrales kleesaures Kali.

Kleesaures Natron C_2O_3, NaO ist das schwerlöslichste unter allen
Natronsalzen; läßt sich nur schwierig in deutlichen Kristallen erhalten und
ist stets wasserfrei; es bildet mit Kleesäure ein doppeltsaurer, aber kein
vierfachsaurer Salz.

Kleesaurer Kalk, $C_2O_3, CaO + 2aq$, findet sich in vielen Flechten,
das harte feste Skelett derselben bildend, so dafs man manche, nament-
lich *Variolaria communis* (*Porophora pertusa* M.), benutzen kann, um
Kleesäure daraus darzustellen, wiewohl ohne besondern Vortheil. Die
gepulverte Flechte wird nach *Braconnot* mit $\frac{1}{3}$ concentrirter Schwefel-
säure, die mit ihrem Gewichte Wasser verdünnt ist, $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht,

kochend heifs von dem gebildeten Gyps getrennt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft. Die gewonnenen Kristalle sind kalkhaltig und können nur zur Darstellung von löslichen kleesauren Salzen benutzt werden. Die Unlöslichkeit des kleesauren Kalks im Wasser und Essigsäure, und seine Löslichkeit in Salpeter- und Salzsäure, unterscheidet ihn wesentlich von andern Niederschlägen; man benutzt diese Eigenschaften, indem man die kleesauren Alkalien als vortreffliche Mittel anwendet, um Kalk in Auflösungen zu entdecken, aus denen vorher alle sonst fällbaren und durch andere Mittel scheidbaren Metalloxide entfernt sind; namentlich dienen diese kleesauren Salze, um Kalk von Bittererde zu trennen, welche letztere lösliche kleesaure Doppelsalze bildet; der Kalk wird umgekehrt benutzt, um Kleesäure zu entdecken, doch ist hier zu beachten, dafs aus einer Auflösung, welche Chromoxid, Eisenoxid und Manganoxid enthält, die Kleesäure von Kalksalzen nur unvollständig gefällt wird.

Frisch niedergeschlagen ist der kleesaure Kalk ein blendend weifses, flockiges Pulver, unlöslich in Essigsäure, leichtlöslich in überschüssiger Salpeter- und Salzsäure; hinterläfst, ohne sich bemerkbar zu schwärzen, nach dem Glühen kohlen sauren Kalk, aus dessen Gewicht die Kleesäure oder der Kalk berechnet wird.

Kleesaure Bittererde, Zinkoxid und Manganoxidul haben eine dem Kalksalz analoge Zusammensetzung. *Kleesaurer Baryt* enthält \bar{O} , $BaO + aq$. Die Zusammensetzung dieser Salze ist aus der Untersuchung *Graham's* entnommen worden.

Kleesaures Chromoxid - Kali. \bar{O}_3 , $Cr_2 O_3 + 3\bar{O}$, $KO + 6aq$. — Entdeckt von *Gregory*. Man erhält dieses Salz durch Auflösung in der Wärme von 1 Th. saurem chromsaurem Kali, 2 Th. saurem kleesaurem Kali und 2 Th. kristallisirter Kleesäure in 1 Th. Wasser und Abdampfen, wo das Salz kristallisirt. Die Auflösung geht unter starker Kohlensäureentwicklung vor sich, indem ein Theil der Kleesäure beim Uebergang der Chromsäure in Chromoxid durch Aufnahme von Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt wird. Die Kristalle dieses Salzes sind schwarz, bei durchfallendem Licht kornblumenblau, die Auflösung ist in reflectirtem Lichte grün, in durchfallendem roth; enthält 1 At. kleesaures Chromoxid, \bar{O}_3 , $Cr_2 O_3$, in Verbindung mit 3 At. kleesaurem Kali und 6 At. Wasser. Alkalien fallen aus seiner Auflösung nur einen Theil Chromoxid, und Kalksalze bringen darin nur einen sehr geringen Niederschlag von kleesaurem Kalk hervor.

Kohlenoxid und Chlor.

Chlorkohlenoxid. Formel: CO, Cl_2

1 At. Kohlenoxid	= 176,435
1 Aeq. = 2 At. Chlor	= 442,650
1 At. Chlorkohlenoxid	= 619,085

Synonyme. Phosgen. Chlorkohlensäure. Acidum chloroxycarbonicum.

Von *E. Davy* entdeckt. Gleiche Volumina wasserfreies Kohlenoxidgas und Chlorgas vereinigen sich miteinander im Sonnenlicht nach wenigen Minuten, im Tageslicht nach einigen Stunden, zu einer gasförmigen Verbindung von der Hälfte des Volumens ihrer Bestandtheile.

Eigenschaften. Farbloses Gas von erstickendem, unangenehmen Geruch, reizt die Augen zu heftigem Thränen, von 3,399 spec. Gewicht, löst sich in Wasser unter Zersetzung und Bildung von Kohlensäure und Salzsäure. Viele Metalle, darin erhitzt, entziehen ihm das Chlor unter Bildung von Chlormetallen und Zurücklassung des Kohlenoxidgases, bei Anwendung wasserfreien Zinkoxids entsteht Kohlensäure und Chlorzink. Phosphor und Schwefel lassen sich darin ohne Veränderung sublimiren. Zerlegt sich mit Alkohol auf eine eigenthümliche Weise, verbindet sich mit Ammoniak zu einem weissen, festen, kristallinischen Körper, der in der Hitze flüchtig und sublimirbar, an feuchter Luft zerfliefslich ist, ohne

Reaction auf Pflanzenfarben, von stechendem, salzigem Geschmack. Diese Verbindung wird beim Zusammenbringen von Chlorkohlenoxydgas mit wasserfreiem Ammoniakgas erhalten, wo sich 1 Vol. des ersteren mit 4 Vol. des anderen verbinden. Seine Zusammensetzung muſs mithin durch die Formel $\text{CO}, \text{Cl}_2 + \text{N}_4 \text{H}_{12}$ ausgedrückt werden. Das Chlorkohlenoxid kann als Kohlensäure betrachtet werden, worin 1 At. Sauerstoff ersetzt ist durch ein Aeq. Chlor. Beim Hinzutreten der Bestandtheile eines Atoms Wasser zerlegt es sich in 1 At. Kohlensäure und 1 Aeq. Salzsäure. Dieselbe Zersetzung erfährt die Ammoniakverbindung, wenn sie mit starken Mineralsäuren zusammengebracht wird.

Kohlenoxid und Amid.

Oxamid. Formel: $\text{C}_2 \text{O}_2 + \text{N}_2 \text{H}_4$.

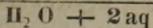
2 At. Kohlenoxid	= 352,870
1 Aeq. Amid	= 201,999
1 At. Oxamid	= 554,869

Die Natur dieses Körpers wurde von *Dumas* zuerst erforscht; von *Bauhof* zuerst bei Einwirkung von Kleesäure auf Alkohol erhalten.

Bildet sich bei Destillation von Ammoniaksalzen mit kleeausen Salzen, oder von kleeausen Ammoniak, am reinsten durch Zersetzung des kleeausen Aethers (s. d.) mit wäſrigem Ammoniak.

Die Eigenschaften des Oxamids sind: es stellt ein blendend weißes kristallinisches, in Weingeist, Aether und kaltem Wasser kaum, in heißem Wasser wenig lösliches Pulver dar, geruch- und geschmacklos, wird durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht verändert, durch concentrirte in der Wärme leicht in Kleesäure und Ammoniak. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Wasser, Kohlenoxid, Blausäure, Cyansäure und Ammoniak, welche beide letzteren sich mit einander zu Harnstoff verbinden.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Oxamids mit der des kleeausen Ammoniaks, so ergibt sich eine Erklärung seiner Bildung und seiner Zersetzungen von selbst. Die Formel des kleeausen Ammoniaks ist $\text{C}_2 \text{N}_2 \text{H}_6 \text{O}_3 + 2 \text{aq}$. Zieht man davon ab die Bestandtheile des Oxamids $\text{C}_2 \text{N}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$ so bleibt übrig



Das Oxamid entsteht mithin aus diesem Salz, indem sich von den Bestandtheilen des wasserfreien kleeausen Ammoniaks 1 At. Wasser trennt. Der Oxaläther ist eine Verbindung von wasserfreier Kleesäure mit Aether; mit wäſrigem Ammoniak zusammengebracht wird diese Verbindung augenblicklich zerlegt, die Oxalsäure giebt 1 At. Sauerstoff ab an 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks, die zusammen Wasser bilden, was sich mit dem Aether zu Alkohol vereinigt; es bleibt auf der einen Seite Kohlenoxid $\text{C}_2 \text{O}_2$ und auf der andern Amid $\text{N}_2 \text{H}_4$, die sich zusammen zu Oxamid verbinden.

Wenn das Oxamid mit Alkalien, die sich mit der Kleesäure, oder mit Säuren, die sich mit dem Ammoniak zu verbinden vermögen, erwärmt wird, so tritt 1 At. Wasser zu seinen Bestandtheilen, und es zerlegt sich in Kleesäure und Ammoniak. Dies geschieht selbst, wenn Oxamid mit Wasser, unter einem höheren Druck, einer Temperatur über 100° ausgesetzt wird. Die Zersetzungsweise des Oxamids mit Säuren ist deshalb merkwürdig, weil sie Licht zu verbreiten scheint über gewisse Veränderungen, welche viele organische Materien, namentlich Stärke, Holz und Rohrzucker, bei Einwirkung verdünnter oder starker Mineralsäuren erfahren. Eine sehr kleine Menge Oxalsäure z. B. reicht hin, um unendliche Mengen Oxamid in neutrales kleeauses Ammoniak zu zerlegen, in der Art, daß diese Oxalsäure nach der Verwandlung unverändert übrig bleibt; wäre das neue Produkt (kleeauses Ammoniak) durch Alkalien in diese Bestandtheile nicht zerlegbar, so würde man diese Art der Zersetzung zu den sog. katalytischen Wirkungen zählen müssen.

Kohlenoxid und Kalium.

Rhodizonsäure. Formel der hypothetisch wasserfreien Säure: C_7O_7 .

7 At. Kohlenstoff	=	535,045
7 At. Sauerstoff	=	700,000
<hr/>		
1 At. Rhodizonsäure	=	1235,045

Von *L. Gmelin* entdeckt, von *Heller* als eine eigenthümliche Säure nachgewiesen.

Wenn Kalium in einem Strom trocknen Kohlenoxidgas zum Schmelzen erhitzt wird, so wird das Gas in großer Menge absorbirt, das Kalium verflacht sich auf der Oberfläche der Glasröhre, wird grün, und zuletzt bleibt eine schwarze poröse Masse, welche warm an die Luft gebracht sich entzündet und mit Wasser übergossen sich mit heftiger Entwicklung eines brennbaren Gases auflöst; mit Wasser befeuchtet entzündet sie sich. Die Auflösung in Wasser ist roth und enthält rhodizonsaures Kali. In beträchtlicher Menge erhält man die Verbindung des Kaliums mit Kohlenoxid als Nebenprodukt bei der Bereitung des Kaliums, wo sie sich aus dem sich dabei entwickelnden Gase in der Form eines grauen Pulvers absetzt, was leicht gesammelt werden kann. An feuchter Luft zieht dieses Pulver langsam, ohne sich zu entzünden, Wasser an und wird zu rhodizonsaurem Kali von scharlachrother Farbe; durch Behandlung desselben mit Alkohol, in dem es nicht löslich ist, kann ihm das freie Kali entzogen werden. Die Untersuchungen von *Heller* zeigen, dafs dieses Kalisalz eine eigenthümliche Säure enthält, welche nach den Analysen von *Thautow*, wenn man sich das Kali durch ein Aequivalent von Wasser ersetzt denkt, nach der Formel $C_7H_6O_{10}$ oder aus $C_7O_7 + 3aq$ zusammengesetzt ist, mithin aus Kohlenstoff und Sauerstoff im Verhältniß wie im Kohlenoxid in Verbindung mit 3 At. Wasser. Das Kalisalz ist nach der Formel $C_7O_7 + 3KO$, das Bleisalz nach der Formel $C_7O_7 + 3PbO$ zusammengesetzt. Bei der Abscheidung der Säure aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff wird sie zersetzt; mit ätherschwefelsaurem Kali verunreinigt erhält man sie bei Zersetzung des Kalisalzes mittelst einer Mischung von Schwefelsäure mit Weingeist, alle ihre Verbindungen sind roth gefärbt, im trockenem Zustande oft grün metallisch glänzend.

Merkwürdig ist die Zersetzung des rhodizonsauren Kali's, wenn seine Auflösung im Wasser erhitzt wird; ohne Gasentwicklung verwandelt es sich hierbei in freies Kali, kleesaures Kali und in das Kalisalz einer neuen Säure, von *L. Gmelin*, dem Entdecker derselben, *Krokonsäure* genannt.

Krokonsäure.

Formel der hypothetisch wasserfreien Säure in dem Kalisalz: C_5O_4 .

Wahrscheinliche Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure: $C_5O_5H_2$.

5 At. Kohlenstoff	=	382,175
4 At. Sauerstoff	=	400,000
1 At. Wasser	=	112,480
<hr/>		
1 At. Krokonsäure	=	894,655

Die rothgelbe Auflösung des rhodizonsauren Kali's wird beim Erhitzen und Abdampfen pomeranzengelb, und setzt lange, sehr glänzende, gelbe Nadeln von krokonsaurem Kali ab; aus der alkalischen Flüssigkeit kristallisirt zuletzt neutrales kleesaures Kali.

Zur Darstellung der Krokonsäure wird das Kalisalz in Wasser gelöst, mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermischt und abgedampft; aus dem trockenem gelben Rückstand zieht Wasser die reine Krokonsäure aus. Sie ist gelb, leicht kristallisirbar, schmeckt und reagirt stark sauer, in Wasser und Weingeist löslich; all ihre Salze sind gelb und, bis auf das Ammoniaksalz, im Weingeist unlöslich.

Krokonsaures Kali C_5O_4 , $KO + 2aq$ kristallisirt in langen, pomeranzengelben, 6 und 8seitigen Prismen, von salpeterartigem Geschmack;

ist neutral gegen Pflanzenfarben, verliert bei gelinder Wärme 15 p. c. = 2 At. Wasser und wird citrongelb; verglimmt beim Erhitzen, ohne brenzlichen Geruch, zu einem Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle, unter Entweichung von Kohlenoxidgas und Kohlensäure; wird durch Chlor und Salpetersäure unter gelindem Aufbrausen und Bildung, nicht weiter untersuchter, besonderer kristallinischer Salze zersetzt.

Die Verbindung des Kaliums mit Kohlenoxid enthält keine Rhodizonsäure; sie wird erst gebildet wenn die Kaliumverbindung mit Wasser zusammenkommt. Die Entwicklung eines wasserstoffreichen Gases beweist, daß das Kalium darin in nicht oxidirtem Zustande enthalten ist. Wenn man die Kaliumverbindung durch die Formel $C_7O_7 + 3K$ ausdrückt, so ist rhodizonsaures Kali $C_7O_7 + 3KO$, was durch Zerlegung von drei Atomen Wasser gebildet wurde. Die Zersetzung scheint übrigens nicht ganz so einfach zu seyn, da nach den Versuchen von E. Davy das freiwerdende Gas nicht reines Wasserstoffgas, sondern ein neues Gas ist, was sich durch seine Eigenschaft, sich mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich, unter Absatz von Kohle, zu entzünden, von den bekannten wesentlich unterscheidet.

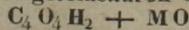
Rhodizonsaures Kali $C_7O_7 + 3KO$ enthält die Elemente von 1 At. kleeurem Kali $C_5O_3 + KO$, 1 At. krokonsaurem Kali $C_5O_3 + KO$ und von freiem Kali KO , was seine Zersetzung hinreichend erklärt.

Krokonsäure kann als eine Verbindung von Kohlenoxid mit Wasserstoff $C_5O_5 + H$ betrachtet werden, und steht in dieser Form einer andern merkwürdigen Säure sehr nahe, nemlich der Honigsteinsäure, die sich wie eine Verbindung eines ähnlichen Radikals mit Wasserstoff in allen ihren Verbindungen verhält.

Honigsteinsäure (*Acidum melliticum.*) Formel: $C_4O_4 + H_2$.

4 At. Kohlenstoff	= 305,74
3 At. Sauerstoff	= 300,00
1 At. Wasser	= 112,48
<hr/>	
1 At. Honigsteinsäure	= 718,22

Von Klaproth entdeckt. — Bildet in Verbindung mit Thonerde ein, sehr selten vorkommendes, Mineral den *Honigstein*. Die Honigsteinsäure läßt sich am besten, nach Wöhler, aus dem honigsteinsauren Bleioxid durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffsäure gewinnen. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen ein weißes, wenig kristallinisches, Pulver, was im Weingeist sich löst und daraus beim langsamen Verdampfen in sternförmig vereinigten Nadeln kristallisirt. Die wässerige Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer. Die trockne Honigsteinsäure wird beim Kochen mit Salpeter- und Schwefelsäure nicht verändert, beim Kochen mit Weingeist scheint sie damit eine eigenthümliche Verbindung einzugehen. Sie verbindet sich mit den Basen zu den *honigsteinsauren Salzen*. Die Salze der Alkalien sind löslich und kristallisirbar, die der andern Metalloxide schwer- oder unlöslich. Die allgemeine Formel der bei 100° getrockneten honigsteinsauren Salze ist:



Beim Erhitzen für sich werden sie zerstört. Das Silbersalz erleidet vorher eine besondere Veränderung. Auf 180° erwärmt trennt sich von diesem Salz 1 At. Wasser, und seine Zusammensetzung ist alsdann C_4O_4Ag . Da die Silbersalze bei 100° getrocknet kein Wasser zurückbehalten, so ist es ausserordentlich wahrscheinlich, daß der Wasserstoff der Säure sich bei dieser Temperatur mit dem Sauerstoff des Silberoxids zu Wasser verbindet, so daß es in eine Verbindung von Silber mit Kohlenoxid C_4O_4 übergeht, welches letztere demnach die Stelle von Chlor oder eines andern Salzbuilders vertritt. Man kann daraus durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure unveränderte Honigsteinsäure wieder gewinnen.

Man kann übrigens auch das Silbersalz bei dieser Temperatur als eine Verbindung von Silberoxid AgO mit einer Säure C_4O_3 betrachten, die also von der Kleesäure darin verschieden ist, daß sie doppelt soviel Kohlenstoff enthält.

Honigsteinsaures Ammoniak, $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_6$, erhält man durch Digestion von Honigstein mit kohlen-saurem Ammoniak, wobei sich dieses Salz auflöst unter Zurücklassung von Thonerdehydrat; es kristallisirt in zweierlei Formen, wahrscheinlich bedingt durch einen ungleichen Wassergehalt. Beide haben als Grundform ein rhombisches Octaeder. Die Kristalle sind groß, glänzend durchsichtig, sie werden an der Luft undurchsichtig milchweifs. Liefert bei der trocknen Destillation blausaures Ammoniak und ein smaragdgrünes Sublimat.

Honigsteinsaures Bleioxid, $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2$, PbO , entsteht durch Vermischen von Honigsteinsäure mit essigsäurem Bleioxid, oder honigsteinsaurem Ammoniak mit einem Bleisalz; voluminöser, weißer Niederschlag wird beim Auswaschen und Trocknen zu einem schweren kristallinen Pulver.

Honigsteinsäure Thonerde, $3\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Der natürlich vorkommende Honigstein findet sich in einem Braunkohlenlager in Sachsen, auf Braunkohle aufgewachsen, in durchsichtigen honiggelben Octaedern. Ist unlöslich in kaltem, zersetzbar in heißem Wasser; enthält 14,5 p. Thonerde, 41,4 Honigsteinsäure und 44,1 Wasser (Wöhler), mithin 3 At. Säure, 1 At. Thonerde und 18 At. Wasser.

II) Cyan. Symb. Cy. Formel: C_2N_2 . (S. 323.)

Das Cyan verbindet sich als zusammengesetztes Radikal mit Sauerstoff, Wasserstoff und den meisten andern Metalloiden und Metallen; viele dieser Verbindungen sind den Haloidsalzen ähnlich, andere besitzen hingegen einen durchaus verschiedenen Charakter; als zusammengesetzter Körper gehen aus ihm eine große Reihe anderer Verbindungen hervor, welche in dem Folgenden abgehandelt werden sollen. Die Entdeckung des Cyans und seiner chemischen Natur von Gay-Lussac ist unter allen die folgenreichste für die organische Chemie gewesen.

Cyan und Sauerstoff.

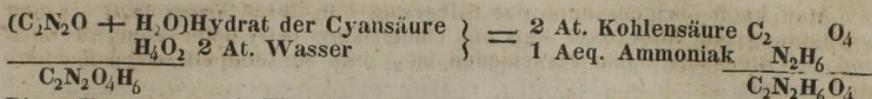
a) *Cyansäure*. Formel: $\text{Cy}_2\text{O} + \text{aq}$.

1 Aeq. Cyan	= 329,91
1 At. Sauerstoff	= 100,00
1 At. Wasser	= 112,48
<hr/>	<hr/>
1 At. Cyansäurehydrat	= 542,39

Von Wöhler entdeckt. Bildet sich, wenn Cyan über glühendes kohlen-saures Kali oder in wäßrige Alkalien geleitet wird; beim Glühen von Cyanverbindungen an der Luft, oder mit Salpeter, oder mit Braunstein, ferner beim Schmelzen von Melam, Ammelin, Melamin, Ammelid mit Kalihydrat; ist eins der häufigsten Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger Verbindungen. Im wasserfreien Zustande ist sie nicht bekannt.

Cyansäurehydrat. Darstellung. Getrocknete Cyanursäure wird in einer Retorte der Destillation unterworfen, sie verwandelt sich hierbei in Cyansäurehydrat, was in einer mit Eis wohl abgekühlten Vorlage aufgefangen wird.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem, der stärksten Essig- oder Ameisensäure ähnlichen Geruch, sehr flüchtig, verursacht auf die Haut gebracht unter heftigen Schmerzen Brandblasen. Mit Wasser leicht mischbar. Zerlegt sich kurze Zeit nach ihrer Darstellung in einen weissen, festen Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung (Cyanamid) unter heftiger Wärmeentwicklung; ihre wäßrige Auflösung röthet stark die blauen Pflanzenfarben, sie zerlegt sich mit den Bestandtheilen von 2 At. Wasser in einigen Augenblicken in doppeltkohlen-saures Ammoniak.



Diese Zersetzung mit Wasser ist die Ursache, daß sich diese Säure nicht aus den wäßrigen Auflösungen ihrer Salze durch stärkere Säuren isoliren läßt, obwohl sich ein kleiner Theil unzersetzt hierbei abscheidet, was der eigenthümliche Geruch, der das kohlen-saure Gas begleitet, erkennen läßt.

Die Cyansäure bildet mit den Basen nur eine Reihe von Salzen; sie sind sehr leicht an der eigenthümlichen Zersetzungswiese zu erkennen, die sie durch verdünnte Mineralsäuren erfahren. Wenn ein Salz dieser Säure damit zusammengebracht wird, so entsteht nach einigen Augenblicken ein lebhaftes, von dem durchdringenden Geruch der Cyansäure begleitetes Aufbrausen, und die Flüssigkeit mit Kalkhydrat vermischt entwickelt jetzt reichlich Ammoniak, was vor der Zersetzung nicht nachgewiesen werden kann.

Die Verbindungen der Cyansäure mit den alkalischen Basen und Ammoniak sind löslich, alle übrigen sind unlöslich. Die löslichen cyansauren Salze werden, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, beim Kochen ihrer wäßrigen Auflösung zersetzt in Ammoniak und kohlen-saure Salze.

Cyansäures Ammoniak, $C_1N_2O, N_2H_6 + aq$. Die Cyansäure bildet mit Ammoniak zwei Verbindungen, wovon die eine besonders durch ihr Vorkommen in dem Organismus merkwürdig ist.

Mit Ueberschufs von Ammoniak. Leitet man trocknes Ammoniak-gas gleichzeitig mit dem Dampf des Cyansäurehydrates in ein trocknes Glasgefäß, so vereinigen sich beide mit einander zu einer weissen, wölgigen, kristallinischen Verbindung, welche mehr Ammoniak enthält, als dem neutralen cyansauren Ammoniak entspricht. Dieses Salz verhält sich ganz so wie die andern cyansauren Salze; mit einer Säure übergossen, wird es unter Aufbrausen zersetzt; Alkalien entwickeln daraus Ammoniak; wird es hingegen trocken oder in Auflösung gelinde erwärmt, oder an der Luft stehen gelassen, so dunstet Ammoniak ab und hat damit die oben-erwähnten Eigenschaften verloren; es geht hierbei in Harnstoff über.

Anomales cyansäures Ammoniak. Harnstoff.

Formel: $C_2 N_4 H_8 O_2$.

2 At. Kohlenstoff	= 152,870
4 At. Stickstoff	= 354,080
8 At. Wasserstoff	= 49,918
2 At. Sauerstoff	= 200,000
1 At. Harnstoff	= 756,868

Von *Fourcroy* und *Vauquelin* in dem Harn, als die erste künstlich erzeugte organische Verbindung zuerst von *Wöhler*, entdeckt. Bestandtheil der Harnsäure, ist in dem Harn in Verbindung mit Milchsäure enthalten (*Henry*). Der Harnstoff enthält die Elemente des cyansauren Ammoniaks; man kann ihn nach *Dumas* als die zweite Verbindung von Amid mit Kohlenoxid und zwar mit doppelt soviel Amid, als im Oxamid enthalten ist, betrachten $= 2CO + 2N_2H_4$.

§. 46. *Darstellung*. Frischer Harn wird bei gelinder, nie zum Sieden gehender Wärme abgedampft. kleine Proben der concentrirten, völlig kalt gewordenen, Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit farbloser Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. vermischt und, sobald sie damit zu einem dicken kristallinischen Brei gerinnt, das Ganze mit dem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt. Die sich bildenden Kristalle sind eine Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff. Da nun der Harn Chlor-

metalle enthält, die sich mit Salpetersäure in der Wärme in Chlor und salpetrige Säure zerlegen, und diese beiden Materien eine schnell zerstörende Wirkung auf den Harnstoff ausüben, so muß alle Erwärmung aufsorgfältigste vermieden werden. Der erhaltene unreine salpetersaure Harnstoff wird mit verdünnter Salpetersäure sorgfältig ausgewaschen, so stark als möglich ausgepresst, am besten auf Ziegelsteinen ausgebreitet und getrocknet, sodann in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit frisch geglühter Holzkohle entfärbt und zur Kristallisation abgedampft. Die Auflösung der farblosen Kristalle des salpetersauren Harnstoffs wird so lange mit kohlen-saurem Baryt versetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden ist; man dampft sie alsdann ab, wo zuerst salpetersaurer Baryt, zuletzt Harnstoff kristallisirt. Der kristallisirte Harnstoff wird kalt in Alkohol aufgelöst, wo der letzte Rest von salpetersaurem Baryt zurückbleibt; die alkoholische Auflösung giebt nach Entfernung des Alkohols Kristalle von reinem Harnstoff. (*Wöhler.*) Anstatt mit Salpetersäure, kann man auch den concentrirten Harn mit einer kochend gesättigten Auflösung von Kleesäure vermischen, wodurch schwerlöslicher kleesaurer Harnstoff gefällt wird, den man, nachdem er durch Kohle entfärbt ist, durch Digestion mit gepulverter Kreide in unlöslichen kleesauern Kalk und reinen Harnstoff zerlegt (*Berzelius*). Kann auch dargestellt werden aus cyansaurem Silberoxid durch Zersetzung mit Salmiak, oder aus cyansaurem Bleioxid und reinem oder kohlen-saurem Ammoniak.

§. 47. *Eigenschaften.* Der Harnstoff kristallisirt in farblos durchsichtigen, vierseitigen, plattgedrückten Säulen von 1,35 spec. Gewicht, ist in seinem gleichen Gewichte kaltem, in jeder Menge in kochendem Wasser, in 4—5 Th. kaltem, in 2 Th. kochendem Alkohol löslich; die wäßrige Auflösung besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen, reizend bitterlichen Geschmack; ist vollkommen luftbeständig, in feuchter Luft zerfließlich, schmilzt bei 120° zu einer farblosen Flüssigkeit, zerlegt sich in höherer Temperatur in Ammoniak, cyansaures Ammoniak und in trockne, feste Cyanursäure. Alkalien entwickeln in der Kälte daraus kein Ammoniak, verbindet sich mit vielen Säuren ohne Zersetzung zu kristallinischen, salzartigen Verbindungen; in seiner Auflösung mit salpetersaurem Silberoxid abgedampft zerlegt er sich in salpetersaures Ammoniak und kristallinisches cyansaures Silberoxid, mit essigsäurem Bleioxid ebenfalls in kohlen-saures Bleioxid und essigsäures Ammoniak. Mit salpetriger Säure zerlegt er sich augenblicklich in Stickgas und Kohlensäuregas, die sich zu gleichen Raumtheilen entwickeln, mit Chlor in Salzsäure, Stickgas und Kohlensäure. Beim Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien, so wie durch concentrirte Schwefelsäure in der Wärme, wird er beim Zutritt von 2 At. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

Salpetersaurer Harnstoff. Diese Verbindung besitzt, aus dem Harn frisch gefällt, die Form von braunen perlmutterglänzenden Blättchen; sie verliert dieses Ansehen um so mehr, je reiner sie ist; eine Auflösung von reinem Harnstoff giebt mit Salpetersäure einen körnigen, blendend weissen, kristallinischen Niederschlag, der sich in 8 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser löst, daraus in breiten, kaum durchscheinenden Blättern kristallisirt; ist in Salpetersäure schwerlöslich und durch Kochen damit nicht zersetzbar. Enthält gleiche Atomgewichte Salpetersäure, Harnstoff und Wasser. (Regnault.)

Kleesaurer Harnstoff. Lange, dünne, durchscheinende Prismen, in Wasser schwerlöslich, von saurem Geschmack; enthält gleiche Atomgewichte Kleesäure, Harnstoff und Wasser. (Regnault.)

Cyansaures Kali, Cy_2O , KO. Darstellung. Trocknes Blutlaugensalz wird feingepulvert auf einem Eisenblech unter beständigem Umrühren bei Rothglühhitze geröstet; das darin enthaltene Cyankalium verwandelt sich hierbei durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in cyansaures Kali. Sobald die Masse durch das Schmelzen des gebildeten cyansauren Kali's zusammenbackt, wird sie feingepulvert mit Weingeist von 80 p. c. kochend ausgezogen, aus welcher Flüssigkeit nach dem Erkalten das cyansaure Kali kristallisirt. Oder man mengt 4 Th. trocknes Blutlaugensalz mit 1 Th. Braunstein und verfährt auf dieselbe Weise. (Ein Gemenge von 2 Th. Blutlaugensalz und 1 Th. Braunstein läßt sich mit einem glühenden Körper anzünden, und verglimmt zu einer braunen Masse, welche cyansaures Kali, kohlen-saures Kali und Manganoxid enthält. Sehr rein erhält man auch dieses Salz, obwohl weniger vortheilhaft, wenn man Kalihydrat in einem Silbergefäße zum Schmelzen erhitzt und nach und nach so lange Melam oder Ammelin, oder Ammelid, hineinträgt, als sich noch diese Materien darin auflösen; die geschmolzene durchsichtige Masse erstarrt nach dem Erkalten zu kristallinischem, reinem cyansaurem Kali.

Eigenschaften. Aus der weingeistigen Lösung kristallisirt es in durchsichtigen, wasserfreien, dem chloresäuren Kali sehr ähnlichen, Blättchen oder Blättern, die sich an feuchter Luft, ohne ihre Form zu ändern, nach und nach in doppeltkohlen-saures Kali unter Ammoniakentwicklung verwandeln. Ist in kaltem Wasser leicht löslich, wird darin von selbst, oder schneller beim Erwärmen und Abdampfen, in kohlen-saures Kali und Ammoniak zerlegt. Schmilzt in der Hitze ohne Gewichtsverlust zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten undurchsichtig kristallinisch wird. Wird eine concentrirte Auflösung mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure nur theilweise zersetzt, so schlägt sich saures cyansaures Kali nieder.

Cyansaures Silber- und Bleioxid sind weisse, im Wasser unlösliche, wasserfreie Niederschläge, die man durch Fällung einer Auflösung von cyansaurem Kali mit neutralen löslichen Silber- oder Bleisalzen erhält. Beide enthalten gleiche Atomgewichte Cyansäure und Metalloxid. Cyansaures Silberoxid löst sich in Ammoniak leicht und verbindet sich damit zu weissen farblosen Kristallen, welche in der Wärme Ammoniak entwickeln und reines cyansaures Silberoxid hinterlassen; zerlegt sich beim trocknen Erhitzen unter schwacher Verpuffung in Cyansäure, Kohlen-säure und Stickgas, es bleibt Halbeynsilber.

b) Knallsäure. Formel: Cy_4O_2 .

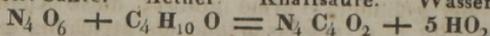
2 Aeq. Cyan	= 659,82
2 At. Sauerstoff	= 200,00
<hr/>	
1 At. hypothet. trockne Knallsäure	= 859,82

Zweibasische Säure. Von Gay Lussac und J. L. entdeckt.

Diese Säure entsteht, wenn salpetersaures Silberoxid, oder Quecksilberoxidul, mit einem Ueberschufs von Salpetersäure und Weingeist erwärmt werden; es entwickelt sich Aldehyd und Salpeteräther, und es schlägt sich in der heissen Flüssigkeit kristallinisches knallsaures Silber-

oxid oder Quecksilberoxidul nieder. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol entsteht auf der einen Seite salpetrige Säure, auf der andern Aldéhyd und Kleesäure. Bei Gegenwart von Silberoxid oder Quecksilberoxidul zerlegen sich zwei Atome salpetriger Säure mit 1 At. Aether in dem Alkohol in Wasser und Knallsäure.

Salpetr. Säure. Aether. Knallsäure. Wasser.



Leitet man den Dampf der salpetrigen Säure in eine gesättigte Auflösung von salpetersaurem Silberoxid in Alkohol, so schlägt sich augenblicklich knallsaures Silberoxid nieder.

Eigenschaften. Die Knallsäure läßt sich aus keinem ihrer Salze isoliren, in dem Momente, wo sie durch eine andere Säure abgeschieden wird, zerlegt sie sich in Blausäure und in neue Produkte.

Knallsaures Silberoxid zerlegt sich mit Chlorwasserstoffsäure in Chlor-silber, Blausäure und eine neue chlorhaltige Säure (s. Chlorcyanwasserstoffsäure); dasselbe geschieht mit Iodwasserstoff- und Schwefelwasserstoffsäure. Kleesäure und Schwefelsäure zerlegen knallsaures Silber- und Kupferoxid ohne Aufbrausen, unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von Ammoniak und andern nicht untersuchten Produkten.

Knallsaure Salze. Die knallsauren Salze enthalten entweder zwei Atome fixer Basis (*neutrale*) oder 1 At. fixer Basis und 1 At. Wasser (*saure Salze*). Die beiden Atome fixer Basis sind entweder 2 At. eines oder zweier leicht reducirbaren Metalloxe (2 At. Kupferoxid, 2 At. Silberoxid, 2 At. Quecksilberoxidul, oder 1 At. Kupfer- und 1 At. Silberoxid), oder 1 At. eines leicht reducirbaren Metalloxi und 1 At. Alkali (1 At. Silberoxid und 1 At. Kali, Baryt, Strontian, Zinkoxid). Knallsaure Salze mit 2 At. eines schwer reducirbaren Metalloxi können nicht hervorgebracht werden. Hieraus folgt, dafs wenn ein Salz der andern Klasse, welches also 2 At. Silberoxid, Quecksilberoxidul, Kupferoxid etc. enthält, mit einem Alkali zusammengebracht wird, nur die Hälfte dieser Metalloxe ersetzt wird durch ein Aeq. des Alkali's, die andere Hälfte bleibt in der neuen Verbindung. (Dieses merkwürdige Verhalten scheint eine innigere Beziehung zwischen den Säuren und dem Sauerstoff der Metalloxe anzudeuten, die sich damit verbinden, als man gewöhnlich annimmt. Es ist S. 605 erwähnt worden, dafs man die Salze als Verbindungen von Metallen mit besondern Radikalen betrachten kann, die aus dem Sauerstoff der Basis und den Bestandtheilen der wasserfreien Säuren entstehen; in der Art also, dafs wenn die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff, mit dem es verbunden ist, überwiegend grofs ist, die Bildung dieser Radikale nicht erfolgen kann, oder, was das nämliche ist, dafs bei Abscheidung des leicht reducirbaren Metalloxi durch ein anderes, was den Sauerstoff mit grofser Kraft gebunden enthält, eine Zersetzung erfolgt.)

Knallsaure Quecksilberoxidul, $Cy_4 O_2$, $2 Hg_2 O$. Entdeckt von Howard. Man erhält dieses Salz, indem man 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. auflöst, dieser Auflösung 11 Theile Weingeist von 80—85 p. c. zusetzt und im Wasserbade erwärmt. Es entsteht sehr bald in der Flüssigkeit eine heftige Reaction, es schlägt sich metallisches Quecksilber nieder, von dem eine grofse Portion den sich entwickelnden Dämpfen von Salpeteräther folgt; nach einiger Zeit bilden sich harte undurchsichtige Kristalle von knallsaurem Quecksilberoxidul. Es wird ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur auf Papier getrocknet. Befreit von beigemischtem metallischem Quecksilber erhält man es durch Wiederauflösung in kochendem Wasser, woraus es in weifsen, weichen, seidenartigen, feinen Nadeln kristallisirt. Zersetzt sich durch Schlag oder Reibung zwischen zwei harten Körpern mit grofser Heftigkeit; auf glühenden Kohlen verbrennt es mit geringer Explosion mit blauer Flamme. Dient als Entzündungsmittel der Percussionsflinten. 10 Theile davon werden mit 30 p. c. Wasser auf einem Marmorstein und einer Pistille von

Holz fein zerrieben; der Brei, mit 6 Th. Salpeter vermischt, giebt einen Teig, welcher entweder gekörnt oder in kupferne Zündhütchen gefüllt wird.

Knallsaures Silberoxid, $Cy_4O_2 + 2AgO$. *Darstellung.* 1 Th. Silber (von 90 p. c. Silbergehalt) wird in 10 Th. Salpetersäure von 1,36—1,38 spec. Gew. bei gelinder Wärme gelöst, diese Auflösung in 20 Th. Weingeist von 85—90 p. c. gegossen und die Mischung gelinde erwärmt; sobald die Flüssigkeit anfängt zu sieden, entfernt man sie vom Feuer und läßt sie ruhig bis zum Erkalten stehen. Die Flüssigkeit trübt sich und es setzen sich blendend weiße, sehr glänzende, feine Nadeln von knallsaurem Silberoxid ab, von dem man nach dem Auswaschen und Trocknen ein dem Silber gleiches Gewicht erhält.

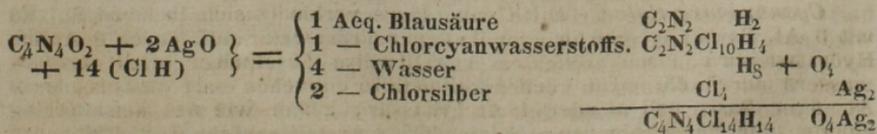
Das knallsaure Silberoxid ist in kaltem Wasser schwer, in 36 Th. kochendem völlig löslich, durch Salpetersäure nicht zersetzbar; explodirt noch leichter durch Reiben, Stofs, Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, als das Quecksilberoxidulsalz. Kaustische Alkalien scheiden daraus die Hälfte des Silbers als Silberoxid, Chlorbarium, Chlorkalium die nämliche Hälfte als Chlorsilber ab. Man erhält kristallisirbare Salze mit zwei verschiedenen Basen, aus diesen läßt sich saures knallsaures Silberoxid durch Salpetersäure abscheiden; es ist kristallisirbar, leichter löslich als das neutrale.

Knallsaures Kupferoxid, $Cy_4O_2 + 2CuO$. Durch Digestion des knallsauren Silber- oder Quecksilberoxiduls mit metallischem Kupfer. Im trockenem Zustande grüne Kristalle; leicht löslich in Wasser; explodirt mit grüner Flamme.

Knallsaures Zinkoxid, $Cy_4O_2 + 2ZnO$. Nach *E. Davy* durch Digestion des Quecksilberoxidulsalzes mit metallischem Zink. Aus dieser Auflösung, welche keine Spur Quecksilber mehr enthält, fällt Baryt die Hälfte des Zinkoxids. Man erhält knallsauren Zinkoxid-Baryt, aus welchem freie Schwefelsäure den Baryt fällt, indem saures knallsaures Zinkoxid in Auflösung bleibt, was von *E. Davy* als reine Knallsäure beschrieben wurde, allein Schwefelammonium und die bekannten Reagentien zeigen, nach der Zersetzung der Knallsäure, die Gegenwart des Zinkoxids an. (*Fehling.*)

Chlorcyanwasserstoffsäure. Formel: $C_2N_2Cl_{10} + H_4$.

Zersetzungsprodukt des knallsauren Silberoxids durch Salzsäure. Setzt man einem Gemenge von knallsaurem Silberoxid nach und nach Chlorwasserstoffsäure zu, so wird zuerst saures knallsaures Silberoxid gebildet, was sich später mit Salzsäure zerlegt in Chlorsilber, Blausäure und eine neue Säure, die Chlor, Cyan und Wasserstoff enthält. Diese Säure besitzt einen sauren, beifsenden, süßlichen Geschmack, schlägt aus Silber-salzen kein Chlorsilber nieder, wird beim Erhitzen zerlegt in kohlen-saures Ammoniak und neue Produkte. Dasselbe geschieht, wenn sie mit Kali neutralisirt und diese Auflösung abgedampft wird. Diese Säure enthält 10 Atome Chlor, sie ist höchstwahrscheinlich nach der Formel $C_2N_2Cl_{10} + H_4$ zusammengesetzt. 1 At. knallsaures Silberoxid zerlegt sich mit 12 At. Chlor in 4 At. Wasser, 2 At. Chlorsilber, 1 Aeq. Blausäure und 1 At. der neuen Säure.



c) Cyanursäure.

Formel: der wasserhaltigen Säure $Cy_6 O_3, 3H_2O + 4aq.$

3 Aeq. Cyan	=	989,73
3 At. Sauerstoff	=	300,00
3 At. Wasser	=	337,44
<hr/>		
1 At. Cyanursäurehydrat	=	1627,17
4 At. Krystallwasser	=	449,92
<hr/>		
1 At. wasserhaltige Cyanursäure	=	2077,09

Dreibasische Säure. Sie wurde zuerst von *Scheele* bei der Destillation der Harnsäure entdeckt, später von *Serullas* auf einem andern Wege erhalten und als Cyansäure beschrieben; ihre wahre Natur wurde von *Wöhler* und *J. L.* ausgemittelt.

Bildungsweise. Entsteht durch Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser, bei Zersetzung löslicher cyansaurer Salze mit verdünnten Säuren (Essigsäure etc.); bei der Destillation von Harnsäure, beim Erhitzen von Harnstoff, bei der Zersetzung von Melam, Melamin, Ammelid und Ammelin mit Säuren.

Darstellung. Man löst trocknes Melam in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auf und gießt die Auflösung in 20 — 30 Th. Wasser, erhält diese Mischung so lange (mehrere Tage) bei einer dem Sieden nahen Temperatur, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Ammoniak keinen weissen Niederschlag mehr giebt; man dampft sodann zur Krystallisation ab und reinigt die Krystalle durch eine neue Krystallisation. Oder man erhitzt reinen Harnstoff über seinen Schmelzpunkt hinaus, bis derselbe unter Ammoniakentwicklung in eine weisse oder weisgraue, trockne Masse verwandelt ist; man löst diese in concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure zu, bis die Auflösung farblos geworden ist, sodann ein gleiches Volumen Wasser, wo nach dem Erkalten reine Cyanursäure krystallisirt. Bei der Auflösung des Melams in concentrirter Schwefelsäure wird es in Ammelid verwandelt, was bei weiterem Erhitzen in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt wird. 3 Atome Harnstoff enthalten die Elemente von 1 At. Cyanursäure und 3 Aeq. Ammoniak, in einer hohen Temperatur wird der größte Theil des Ammoniaks als Gas abgeschieden, während ein kleiner Theil verbunden mit Cyanursäure zurückbleibt.

Eigenschaften. Die Cyanursäure ist farb- und geruchlos, von schwachem Geschmack, röthet schwach Lackmus, in kaltem Wasser schwer, in 24 Th. kochendem löslich; aus Wasser krystallisirt enthalten die Krystalle 4 At. (21,66 p. c.) Wasser, was sie an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, verlieren, indem sie zu Pulver zerfallen. Sie besitzen die Form schiefer Prismen mit rhombischer Basis. Die getrocknete Säure enthält drei Atome Hydratwasser. Von Krystallwasser frei erhält man sie krystallisirt aus einer heifs gesättigten Auflösung in Salpeter- oder Salzsäure. Das Cyanursäurehydrat krystallisirt in niedrigen Quadratocaedern, meistens in geschobenen vierseitigen Prismen, die mit zwei Flächen zugeschärft sind; beim Erhitzen des Hydrats verwandelt sich ein Atom dieser Säure in drei Atome Cyansäurehydrat, deren Bestandtheile sie enthält. Sie ist in starken Säuren löslich ohne Zersetzung, wird aber durch anhaltendes Kochen damit zersetzt in Ammoniak und Kohlensäure.

Cyanursäure Salze. Die Cyanursäure verbindet sich in ihren Salzen mit 3 At. Basis, welche in dem Hydrat repräsentirt sind, durch 3 Atome Hydratwasser; durch völlige oder theilweise Ersetzung dieses Hydratwassers durch die Oxide der Alkalimetalle entstehen Salze mit 1 oder 2 At. fixer Basis und 2 oder 1 At. Wasser, genau wie bei den Verbindungen der Phosphorsäure; Salze mit 3 At. eines schwer reducibaren Metalloxyds können nicht hervorgebracht werden. Das Silbersalz enthält 3 At. Silberoxyd und ist wasserfrei, in diesem Zustande besitzt es genau die procentische Zusammensetzung des cyan- und knallsauren Silberoxyds.

Alle cyanursäuren Salze werden durch Salzsäure, Salpetersäure etc. zersetzt; die aus der Auflösung kristallisierende Cyanursäure enthält keine Spur mehr von den Metalloxiden die damit verbunden waren. Die Salze mit alkalischer Basis schmelzen beim Erhitzen und hinterlassen cyansaure Salze, während cyansaures Ammoniak, Cyansäurehydrat, Kohlensäure und Stickgas entweichen.

Cyanursäures Ammoniak. Weisse, sehr glänzende Säulen, welche an der Luft verwittern und in der Wärme Ammoniak verlieren; unter der Luftpumpe getrocknet enthält es die Bestandtheile von 1 At. Cyanursäurehydrat, 1 Aeq. Ammoniak und 1 At. Wasser.

Cyanursäures Kali mit 1 At. fixer Basis $Cy_6O_3 + \left\{ \begin{matrix} 2H_2O \\ KO \end{matrix} \right\}$ entsteht vorzugsweise, wenn eine kochend gesättigte Auflösung von Cyanursäure unvollkommen mit Kali gesättigt wird; es schlägt sich in Gestalt von schwerlöslichen, glänzend weissen Würfeln nieder. Vermischt man eine gesättigte Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure, so tritt das abgetrennte Cyansäurehydrat an eine andere Portion cyansaures Kali, die Flüssigkeit geseht zu einem Brei von cyanursäurem Kali. Löst man dieses Salz in Kalilauge auf und setzt Alkohol zu, so schlägt sich cyanursäures Kali mit 2 At. fixer Basis, $Cy_6O_3 + \left\{ \begin{matrix} H_2O \\ 2KO \end{matrix} \right\}$ in weissen Nadeln nieder. Wird beim Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen zersetzt in freies Kali und in einbasisches cyanursäures Kali.

Cyanursäures Silberoxid, $Cy_6O_3 + \left\{ \begin{matrix} H_2O \\ 2AgO \end{matrix} \right\}$ und $Cy_6O_3 + 3AgO$. Durch Fällung von ein- und zweibasischem cyanursäurem Kali mit salpetersäurem Silberoxid erhält man einen weissen Niederschlag, welcher 2 At. Silberoxid und 1 At. Hydratwasser enthält und im trocknen Zustande erhitzt Cyansäurehydrat entwickelt. Gießt man eine Silberauflösung in eine kochende Auflösung von cyanursäurem Ammoniak, welche freies Ammoniak enthält, so bildet sich das Salz mit 3 At. Silberoxid; es ist im Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure; kann auf 300° ohne Zersetzung erhitzt werden; es ist weiss, schwärzt sich am Lichte nicht, entwickelt beim Glühen Kohlensäure und Stickgas und hinterlässt Halbcyansilber.

Cyamelid.

Wahrscheinliche Formel $C_2O_2 + N_2H_2$. Syn. *unlösliche Cyanursäure*. Das wasserfreie Hydrat der Cyansäure erstarrt kurze Zeit nach seiner Darstellung zu einem weissen, porcellanartigen Körper, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Weingeist und Aether, löslich unter Zersetzung in kaustischen Alkalien, unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von cyan- und cyanursäuren Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Hitze auf, wobei er mit den Bestandtheilen von zwei Atomen Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Der trocken Destillation unterworfen verwandelt sich dieser Körper wieder in Cyansäurehydrat, was sich beides leicht aus seiner Zusammensetzung erklärt, welche procentisch die nämliche ist, wie die des Cyansäurehydrats.

Cyan und Wasserstoff.

Blausäure, Cyanwasserstoffsäure. (*Acidum hydrocyanicum.*)

Formel: $Cy_2 H_2$.

1 Aeq. Cyan	=	329,910
1 Aeq. Wasserstoff	=	12,479
<hr/>		
1 Aeq. Blausäure	=	342,389

Synonyme. Hydrocyansäure, Berlinerblausäure, preufsische Säure. (*Acidum borussicum, acidum zooticum.*)

Wasserhaltige Blausäure.

Synonyme. Scheel'sche Blausäure, medicinische Blausäure.

§. 50. *Darstellung.* 1 Th. Cyanquecksilber wird in 8 Th. Wasser gelöst, durch die Auflösung Schwefelwasserstoff geleitet bis die Flüssigkeit überschüssiges Schwefelwasserstoffgas enthält, durch etwas kohlenensaures Bleioxid die freie Schwefelwasserstoffsäure hinweggenommen und filtrirt. Die klare Flüssigkeit enthält nahe $\frac{1}{40}$ wasserfreie Blausäure.

Bei der Zersetzung des Cyanquecksilbers wird die Flüssigkeit schwarz wie Tinte, und klärt sich oft erst nach dem Zusatz geringer Mengen freier Mineralsäuren. Sie enthält überdies meistens geringe Mengen von Schwefelblausäure.

Von derselben Stärke und vollkommen rein erhält man sie, nach Geiger, durch Destillation von 4 Th. kristallisirtem Cyaneisenkalium mit 18 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäurehydrat. In die Vorlage bringt man 20 Th. Wasser und destillirt bis das Uebergegangene 38 Th. wiegt.

Die Destillation geschieht am besten in einem Bad von Chlorcalcium, zum Abkühlen darf keine Vorlage, sondern es muß ein Kühlapparat von Glas angewendet werden. Das Destillat wird in einer cylindrischen Flasche aufgefangen, an der man sich einen Punkt bezeichnet hat, wo sie 38 Th. Wasser faßt.

Nach Clark löst man 1 Th. Weinsteinsäure in 40 Th. Wasser und setzt dieser Auflösung $2\frac{2}{3}$ Th. reines Cyankalium in groben Stücken zu. Die Flüssigkeit wird sehr kalt erhalten und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Diese Säure enthält 3 p. c. wasserfreie Blausäure und in der Unze $2\frac{1}{2}$ bis 3 Gr. Weinstein.

Nach Magendie werden zur Darstellung der medicinischen Blausäure dem Volumen nach 1 Th. wasserfreie Säure mit 6 Th. Wasser, oder dem Gewicht nach 1 Th. wasserfreie Säure mit $8\frac{1}{2}$ Th. Wasser gemischt.

§. 51. Die Eigenschaften der wäßrigen Blausäure sind denen der concentrirten ähnlich, mit den Verschiedenheiten im Geruch, Geschmack und Giftigkeit, welche von der größeren oder geringeren Verdünnung abhängig sind; sie zerlegt sich bei völliger Reinheit eben so leicht wie die wasserfreie, wird braun, zuletzt schwarz.

Alle Methoden, nach welchen die Blausäure durch Destillation dargestellt wird, liefern dieses energische Präparat nie von gleicher Beschaffenheit und Stärke, selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmaasregeln enthält dies Destillat nur $\frac{4}{5}$ von derjenigen Quantität Blausäure, welche der Rechnung nach darin enthalten seyn sollte, was unstreitig daher rührt; dafs bei der Zersetzung des Blutlaugensalzes ein Theil des Kali's als Cyankalium in Verbindung mit dem Eisencyanür zurückbleibt. Es ist deshalb weit vorzuziehen, sich eine stärkere Blausäure zu bereiten, den Gehalt derselben durch Versuche auszumitteln und durch Zusatz von Wasser sie auf den Grad der Verdünnung zu bringen, welche der Arzt oder die Medicinalgesetze des Landes vorschreiben. Man destillirt z. B. 2 Th. kristallisirtes Cyaneisenkalium mit 1 Th. Schwefelsäurehydrat und 2 Th. Wasser im Chlorcalciumbade bis zur Trockne, fängt das in einem Röhrenapparate wohlabgekühlte Destillat in einer Flasche mit enger Oeffnung auf, worin 2 Th. Wasser enthalten sind. Man erhält meistens 4 bis $4\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Destillat, dessen Gehalt an Blausäure je nach der vollkommenen

Abkühlung von 16 bis 20 p. c. wechselt. Der Gehalt derselben wird jetzt auf folgende Weise ausgemittelt: In ein tarirtes Glasgefäß, worin eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxid enthalten ist, wiegt man 1 Drachme dieser Blausäure ab, probirt zur Vorsicht, ob durch neuen Zusatz der Silberlösung noch ein Niederschlag entsteht, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet und bestimmt durch eine zweite Wägung das Gewicht des erhaltenen Cyansilbers. 5 Theile dieses Niederschlags entsprechen 1 Th. Blausäure. Man habe z. B. 52 Gran Cyansilber erhalten, so enthalten 60 Gran dieser verdünnten Blausäure 10,4 Gran wasserfreie Blausäure und 49,6 Wasser. Man will aber z. B. nach der Vorschrift irgend einer Pharmacopoe eine Blausäure von 3 p. c. Gehalt an wasserfreier Säure haben, worin also 97 p. c. Wasser enthalten sind, so verhalten sich 3 Blausäure zu 97 Wasser wie 10,4 Blausäure zu $x = 336,2$ Wasser. Zu 10,4 Gr. wasserfreier Blausäure müssen mithin 336,2 Gran Wasser gesetzt werden, um eine wäßrige Blausäure von 3 p. c. Gehalt an wasserfreier Säure zu haben. Zu jeder Drachme des Destillats, welches 10,4 Blausäure und 49,6 Wasser enthält, müssen demnach noch $336,2 - 49,6 = 286,6$ Gran Wasser zugesetzt werden.

Dieselbe Methode wird benutzt, um jede wäßrige Blausäure auf ihre Stärke zu prüfen; 100 Gran einer Blausäure, welche 3 p. c. wasserfreie enthalten soll, müssen mit salpetersaurem Silberoxid 15 Gr. Cyansilber geben. Dieses Verfahren ist gänzlich unabhängig von allen Zufälligkeiten, welche Einfluss auf die Wirksamkeit dieses Präparats haben können, und ist so ausserordentlich einfach, dafs es in jeder Hand zuverlässige Resultate giebt.

Prüfung auf ihre Reinheit und Stärke. Die verdünnte Blausäure läßt sich, wie die concentrirte und wasserfreie, nur dann aufbewahren, wenn sie eine Spur einer fremden Mineralsäure enthält; eine bleibende schwache Röthung des Lackmuspapiers darf deshalb nicht als Ursache, sie zu verwerfen, angesehen werden; sie muß wasserhell seyn, darf beim Verdampfen keinen festen Rückstand hinterlassen, mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben (ein schwarzer zeigt Blei oder Quecksilber an). Zu ihrer Prüfung auf ihren Gehalt läßt sich auch Quecksilberoxid anwenden, was sich bei gewöhnlicher Temperatur als Cyanid darin auflöst. Man versetzt die Blausäure mit etwas (einen Tropfen) Kalilauge und schüttet nun das feingeriebene gewogene Quecksilberoxid hinzu, 4 Theile des verschwundenen Quecksilberoxids entsprechen 1 Th. Blausäure. Die Prüfung mit Eisenvitriol ist gänzlich zu verwerfen. Die wäßrige Blausäure, mit Ammoniak versetzt, darf beim Abdampfen im Wasserbade nicht über $\frac{1}{4}$ p. c. festen Rückstand hinterlassen; bräunt sich der Rückstand beim Erhitzen, so enthielt sie Ameisensäure; diese kann noch überdies durch die bei der Ameisensäure angegebenen Entdeckungsmittel erkannt werden. Schwefelsäure entdeckt man durch Barytsalze, Salzsäure durch Abdampfen der wäßrigen Säure im Wasserbade bis aller Blausäuregeruch verschwunden ist, und Vermischen des Rückstandes mit einem Silbersalze. Durch vorsichtige Rectification über etwas Kreide läßt sich ein zu großer Gehalt an fremden Säuren leicht entfernen, doch muß stets in diesem Fall dem Destillat eine Spur Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt werden, um ihm Haltbarkeit zu geben.

Blausaures Ammoniak, Cyanammonium, $Cy_2N.H_3 = Cy_2H_2 + N.H_3$. Diese Verbindung erhält man durch Destillation von trocknen Ammoniaksalzen mit Cyanmetallen, oder beim Zusammentreten wasserfreier Blausäure mit Ammoniakgas in Gestalt einer in glänzenden Blättchen kristallisirenden Masse; ist nahe so flüchtig wie die Blausäure selbst, zerlegt sich in wäßriger Auflösung sehr schnell, ist giftig, besitzt einen starken, eigenthümlich durchdringenden Geruch.

Cyanwasserstoffsäure und Metalloxyde.

§. 52. Beim Zusammenbringen der Cyanwasserstoffsäure mit Metalloxyden, die ihren Sauerstoff nur schwach gebunden enthalten, wie Quecksilber-, Silber-, Palladium-Oxid, zerlegen sich beide gegenseitig in Wasser und in ein Cyanmetall; wenn hierbei alles Wasser ausgeschlossen ist, geschieht die Zersetzung unter heftiger, bis zur Explosion gehender, Erhitzung; die alkalischen Oxide verbinden sich mit der Säure ohne hierbei zersetzt zu werden; sie behalten ihre alkalische Reaction, ihre Auflösungen besitzen den Geruch der Säure; bei dieser Klasse von Verbindungen findet die gegenseitige Zersetzung des Oxids und der Säure zu Cyanmetall augenblicklich statt, wenn ihren Auflösungen andere Cyanmetalle zugesetzt werden, mit denen sie sich zu Doppelverbindungen vereinigen. Beim Zusammenbringen der Blausäure mit manchen Oxiden, wie z. B. mit Kupferoxid, entsteht ein dem Oxid entsprechendes Cyanid, was sich sogleich oder nach einiger Zeit in Cyangas und Cyanür zerlegt; mit Bleihyperoxid entsteht Bleicyanür und freies Cyan. Die Verbindungen des Cyans mit Silber, Quecksilber und den meisten schweren Metallen sind unzersetzbar durch verdünnte Sauerstoffsäuren, und schwierig zersetzbar durch kochende concentrirte Salpetersäure, sie werden zum Theil mit Leichtigkeit durch Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure in Cyanwasserstoffsäure und ein Chlormetall zersetzt (Cyan-Quecksilber-Silber). Die Cyanverbindungen der edlen Metalle (Silber, Quecksilber) zerlegen sich, wie ihre correspondirenden Oxide, in der Hitze in Cyangas und Metall, die Cyanverbindungen der schweren Metalle in ein Kohlenmetall (Carburet) und freies Stickgas. Die Cyanverbindungen der Alkalimetalle können bei Abschluss der Luft und Feuchtigkeit sehr hohe Temperaturen ohne Zersetzung ertragen. Alle im Wasser unlöslichen Cyanverbindungen der schweren Metalle können durch Vermischen ihrer essigsäuren Salze mit Blausäure dargestellt werden. Mit einem großen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, oder mit Kalihydrat erhitzt, werden die zersetzbaren Cyanmetalle in Chlormetall oder in Metalloxyd, Ammoniak und Ameisensäure zerlegt. Dies geschieht bei den alkalischen Cyanmetallen beim Kochen ihrer Auflösungen mit Ueberschuss von Alkali. Alle Cyanmetalle, deren correspondirende Oxide in der Glühhitze keine Kohlensäure zurückbehalten, liefern, mit Kupferoxid geglüht, Stickgas und Kohlensäure im Volumenverhältniß wie 1 : 2.

Cyankalium (Kalium cyanatum). Formel: Cy_2K .

1 Aeq. Cyan	=	329,91
1 At. Kalium	=	489,92
<hr/>		
1 At. Cyankalium	=	819,83

Synonyme. Blausaures Kali. (Kali hydrocyanicum, borussicum, Cyanetum Kali.)

Bildung. Beim Erhitzen von Kalium in Cyangas unter Feuerentwicklung, beim Erhitzen von Kalium mit wasserfreien stickstoffhaltigen Materien, beim Glühen von kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Materien mit kohlen-saurem Kali.

§. 53. *Darstellung.* Reine frischbereitete Kalilauge wird im concentrirten Zustande mit Cyanwasserstoffsäure übersättigt, die Flüssigkeit in einer Retorte kochend eingedampft, bei anfangender Kristallbildung in eine Porzellanschale ausgegossen und bei gelinder Glühhitze geschmolzen. Oder besser, man erhitzt sorgfältig getrocknetes und feinpulverisirtes Kaliumeisencyanür in einem Gefäß von Eisen oder in einem wohlbedeckten Schmelztiigel bis zum starken Rothglühen, läßt bei Abschluß der Luft erkalten, verwandelt die theilweise geschmolzene oder schwarze poröse Masse in feines Pulver, füllt damit einen Glastrichter, benetzt sie mit etwas Weingeist und laugt sie sodann mit kaltem Wasser aus. Die erste concentrirte, farblose, ablaufende Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale bei raschem Feuer zur Trockne gebracht und geschmolzen. Man kann auch die gegläthete Masse feingepulvert mit wäsrigem Weingeist kochend behandeln, wo beim Erkalten das reine Cyankalium kristallisirt. (60procentiger Weingeist löst in der Siedhitze beträchtliche Mengen von Cyankalium, was sich beim Erkalten beinahe vollständig wieder abscheidet; ist derselbe stärker oder schwächer, so scheidet sich das aufgelöste Cyankalium beim Erkalten nicht ab.) Oder man leitet den Dampf der bei Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure sich entwickelnden Blausäure in eine concentrirte Lösung von Kalihydrat in Weingeist, wo sich nach der Sättigung Cyankalium kristallinisch abscheidet. *Wiggers.*

Anwendung von Wärme und Wasser ist bei der Darstellung gänzlich zu vermeiden, indem sich sonst bei Gegenwart von Luft die Auflösung durch Bildung von Kaliumeisencyanür gelb färbt.

§. 54. *Eigenschaften.* Das Cyankalium ist farblos, in regelmäßig kristallisirtem Zustande durchsichtig; kristallisirt in Würfeln oder in Formen, die davon abgeleitet sind; geruchlos, von scharfem, stechendem, alkalischem und bittermandelartigem Geschmack, schmilzt leicht zu einer farblos durchsichtigen Flüssigkeit, unzersetzbar bei abgehaltener Luft in der Weißglühhitze, bei Gegenwart von Sauerstoff sich hingegen in cyansaures Kali verwandelnd. An der Luft werden die Kristalle trüb, in feuchter Luft zerfließend, leichtlöslich in Wasser; die Auflösung wird schon durch Kohlensäure (aus der Luft) zersetzt und riecht nach Blausäure. Selbst in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt zerlegt sie sich nach kürzerer oder längerer Zeit. Cyankalium löst sich im Wasser unter Zersetzung zu blausaurem Kali auf; wird die Auflösung mit einem Ueberschuss von Kalihydrat abgedampft, so entwickelt sich aller Stickstoff als Ammoniak, und es bleibt ameisensaures Kali; Aufbrausen mit Säuren zeigt kohlen-saures Kali, gelbe Farbe der Auflösung Eisengehalt, Schwärzung beim Glühen eine Beimischung von ameisensaurem Salz an.

Anwendung. Statt der Blausäure.

Cyannatrium. Blausaures Natron, $Cy_2 Na$. Darstellung und Eigenschaften von Cyankalium.

Cyanzink. (*Zincum cyanatum.*) Formel: $Cy_2 Zn$.

1 Aeq. Cyan	= 329,91
1 At. Zink	= 403,23
<hr/>	
1 At. Cyanzink	= 733,14

Synonyme. Zinkcyanür. Blausaures Zinkoxid. (*Zincum hydrocyanicum.*)

§. 55. *Darstellung.* Metallisches Zink wird in Essigsäure in der Wärme gelöst, und die saure Lösung so lange mit reiner Blausäure vermischt, als sich noch ein Niederschlag bildet; er wird ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Das Cyanzink stellt ein blendendweißes, geschmackloses, im Wasser und Weingeist unlösliches Pulver dar, was sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Blausäure und in Ammoniak vollkommen löst.

Cyaneisen. Formel: $Cy_2 Fe$.

1 Aeq. Cyan	= 329,91
1 At. Eisen	= 339,21
<hr/>	
1 At. Eisencyanür	= 669,12

Synonyme. Eisencyanür (blausaures Eisenoxidul). Diese Verbindung, merkwürdig durch ihre Eigenschaft mit andern Cyanmetallen, Doppelverbindungen eigenthümlicher Art zu bilden, scheint ebensowenig wie reines Eisenoxidul darstellbar zu seyn. Beim Vermischen eines Eisenoxidulsalzes mit einer Auflösung von Cyankalium entsteht ein rothgelber häufiger Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von Cyankalium zu einer gelben Flüssigkeit zu Ferrocyankalium löst. Beim trocknen Erhitzen von Ammoniumeisencyanür erhält man unter Entwicklung von Cyanammonium im Rückstande ein im Wasser unlösliches, graugelbes Pulver, was für diese Verbindung gehalten wird. Uebergießt man in einer zu verschließenden Flasche frisch niedergeschlagenes Berlinerblau mit einer gesättigten Auflösung von Schwefelwasserstoffsäure, so entsteht nach *Robiquet* diese Verbindung ebenfalls. Das Berlinerblau wird weiß, in der Flüssigkeit findet sich Cyanwasserstoffsäure (*Berzelius*). Die Eigenschaften dieser Präparate sind einander zu unähnlich, als dafs man sie für identisch halten könnte.

Eisencyanür-Cyanid, $Cy_2 Fe + Cy_6 Fe_2$, 4aq. Die dem Eisenoxiduloxid entsprechende Cyanstufe erhält man nach *Pelouze*, wenn man in eine kochende Auflösung von Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium Chlorgas leitet; es schlägt sich ein grünes Pulver nieder, was man mit 8—10 Th. concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt, wo sich Eisenoxid und Berlinerblau lösen, während ein grünes Pulver zurückbleibt, was ausgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet diese Verbindung darstellt. Auf 180° erwärmt verliert es Wasser, Cyan und etwas Blausäure und wird tief purpurblau. Durch Kalilauge zerlegt es sich in Eisenoxid, was zurückbleibt, und in ein Gemenge von Ferro- und Ferrid-Cyankalium.

Eisencyanid. Ist in reinem Zustande unbekannt. Versetzt man eine Lösung von Ferridcyankalium mit Fluorkieseisen, so scheidet sich Kieselfluorkalium ab, und es bleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmack, welche beim Abdampfen blau wird und Berlinerblau hinterläßt. Bildet eine zahlreiche Klasse von Doppelcyanüren.

Cyankobalt, Kobaltcyanür. Durch Vermischen einer Auflösung von essigsaurem Kobaltoxid mit Cyanwasserstoffsäure. Bräunlich weißer Niederschlag.

Cyanquecksilber (*Hydrargyrum cyanatum*). Formel: $Cy_2 Hg$.

1 Aeq. Cyan = 329,91

1 At. Quecksilber = 1265,82

1 At. Cyanquecksilber = 1595,73

Synonyme. Quecksilbercyanid, blausaures Quecksilberoxid. (*Hydrargyrum borussicum*, *Cyanetum hydrargyricum*.)

§. 56. *Darstellung.* Wäßrige Blausäure wird mit feingepulvertem rothem Quecksilberoxide bis zum Verschwinden alles Geruches nach Blausäure versetzt; die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen vollkommen reine Kristalle dieser Verbindung. Man bedient sich hierzu der, nach der Methode von *Geiger* dargestellten, Blausäure, bringt sie in ein verschließbares Glas, und sucht ihre Verbindung mit Quecksilberoxid durch häufiges Schütteln zu befördern; man hat zu beachten, daß die Verbindung nur dann vor sich geht, wenn die Menge des Wassers hinreicht, um alles Cyanid vollkommen aufzulösen; wenn also die Flüssigkeit nach Blausäure riecht, während noch Quecksilberoxid ungelöst darin vorhanden ist, so muß man Wasser zusetzen. Oder man löst 2 Th. Ferrocyankalium in 15 Th. siedendem Wasser, setzt dieser Auflösung 3 Th. vollkommen trocknes schwefelsaures Quecksilberoxid hinzu, erhält diese Mischung $\frac{1}{4}$ Stunde im Sieden, filtrirt sie heifs von dem Niederschlage ab, und läßt erkalten, wo Cyanquecksilber kristallisirt. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration eine neue Portion; man kann sie auch ganz zur Trockne abdampfen und durch kochenden Alkohol alles Cyanquecksilber ausziehen. Die ersten Kristalle aus der wäßrigen Auflösung werden durch eine neue Kristallisation gereinigt.

Erklärung. Nach dem zweiten Verfahren zerlegen sich die 2 Atome Cyankalium des Ferrocyankaliums mit 2 At. schwefelsaurem Quecksilberoxid in Quecksilbercyanid und schwefelsaures Kali, das Eisencyanür scheidet sich hierbei ab.

§. 57. *Eigenschaften.* Das Cyanquecksilber kristallisirt in wasserfreien, farblosen, durchscheinenden, oder durchsichtigen, regelmässigen, 4 oder 6seitigen Säulen, luftbeständig, von ekelhaftem, ätzend metallischem Geschmack; sehr giftig. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 8 Th. Wasser, leichter in siedendem; ist in Weingeist ebenfalls löslich.

Das Quecksilberoxid zerlegt alle auflöselichen Cyanmetalle unter Bildung von Metalloxid und Doppelverbindungen von Cyanquecksilber mit andern Cyanmetallen. Beim Kochen von überschüssigem Quecksilberoxid mit Cyanquecksilber löst sich vom ersteren eine große Menge auf (3 At. *Kühn*), die Auflösung giebt abgedampft eine in feinen kurzen Nadeln kristallisirende Verbindung, deren Auflösung auf Pflanzenfarben alkalisch reagirt; sie ist im kalten Wasser leichter löslich als das Cyanid. Die Bildung dieser Materie muß bei der Darstellung des Cyanids mit Sorgfalt vermieden werden, indem man sonst meistens nur eine weisse Salzmasse erhält. Zusatz von Blausäure, bis Geruch bemerkbar, ist das beste Mittel, der Entstehung vorzubeugen. Das dem Quecksilberoxidul entsprechende Quecksilbercyanür ist unbekannt. Wird ein Quecksilberoxidulsalz mit Blausäure oder einem löslichen Cyanmetall zusammengebracht, so scheidet sich augenblicklich metallisches Quecksilber ab, und es bildet sich Quecksilbercyanid.

Cyansilber, $Cy_2 Ag$. Diese Verbindung scheidet sich beim Vermischen eines löslichen Silbersalzes mit Blausäure, in Gestalt eines blendend weissen, käsigen Niederschlags ab; es wird durch alle Wasserstoffsäuren zer-

legt, sehr schwer durch Mineralsäuren, nur durch kochende concentrirte Salpetersäure wird es unter Zersetzung aufgelöst, erleidet von Auflösungen kausischer fixer Alkalien keine bemerkbare Veränderung, leicht löslich in Ammoniak. In einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxid löslich, und damit eine, durch Wasser zersetzbare, kristallinische Verbindung bildend; geht mit allen alkalischen Cyanmetallen Doppelverbindungen ein.

Cyanpalladium, Cy_2Pd . Die Verwandtschaft des Palladiums zum Cyan übertrifft die aller andern Metalle; es entsteht, wenn Blausäure oder ein lösliches Cyanmetall mit einem Palladiumoxidulsalz vermischt wird, in Gestalt eines hell rehfarbenen Niederschlags, dessen Farbe beim Vorhandenseyn von Kupfer grünlich ist; bildet mit Ammoniak, mit Cyankalium, salpetersaurem Palladiumoxidul Doppelsalze.

Cyangold, *Goldcyanid*, Cy_6Au_2 . Zur Darstellung dieser Verbindung, welche neuerdings zuweilen als Arzneimittel angewendet wurde, wird eine, durch Abdampfen von aller Säure befreite, Lösung von Gold in Königswasser, mit einer frisch bereiteten Lösung von Aetzkali, die man mit Blausäure übersättigt hat, mit der Vorsicht niedergeschlagen, dass eine geringe Menge Goldchlorid im Ueberschusse bleibt. Der gelblich weisse Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Ein Ueberschuss des Cyankaliums löst den Niederschlag mit gelbrother Farbe wieder auf; im Fall dies geschehen ist, kann durch Zusatz einer Säure das Goldcyanid wieder abgeschieden werden. Oder man löst 16 Th. Gold in Königswasser in der Wärme auf, setzt eine heisse Auflösung von 24 Th. Cyanquecksilber zu, verdampft zur Trockene und wäscht das gebildete Goldcyanid mit Wasser aus. Das dem Oxidul entsprechende Goldcyanür existirt nicht.

Doppelverbindungen des Cyans mit Metallen.

Alle im Wasser unlöslichen Cyanmetalle (der schweren Metalle) verbinden sich mit löslichen Cyanmetallen (der Alkalimetalle) zu eigenthümlichen, meistens kristallisirbaren, Doppelverbindungen, deren Verhalten im Allgemeinen den Verbindungen der unlöslichen mit löslichen Schwefelmetallen ähnlich ist. Z. B. Cyangold, Cyanpalladium, Cyansilber, Cyannickel, Cyanzink, Cyankupfer etc. lösen sich mit Leichtigkeit in Cyankalium, Cyannatrium; die Auflösungen sind gelb gefärbt oder farblos und werden durch ätzende oder kohlen saure Alkalien und Chlormetalle nicht verändert oder zersetzt; Säuren schlagen durch Zersetzung des alkalischen Cyanmetalls das unlösliche Cyanmetall daraus nieder. Beim Vermischen der Kalium- oder Natrium-Doppelverbindung mit einem andern Metallsalze, dessen Basis ein schweres Metalloxid ist, geschieht es meistens, dass sich eine neue unlösliche Doppelverbindung bildet, in welcher das Alkalimetall ersetzt ist durch ein Aequivalent des schweren Metalls. Kaliumsilbercyanid $Cy_2Ag + Cy_2K$ giebt mit essigsäurem Bleioxid $\bar{A} + PbO$, Bleisilbercyanid $Cy_2Ag + Cy_2Pb$ und essigsäures Kali. Die löslichen alkalischen Cyanmetalle bilden mit den unlöslichen Chlor-, Iod- und Brom-Metallen ebenfalls sehr häufig Doppelverbindungen; ähnliche Verbindungen bilden viele lösliche Chlormetalle mit unlöslichen Cyanmetallen.

Ganz eigenthümlich verhalten sich die Doppelverbindungen des Eisencyanürs, Eisen- und Kobalt-Cyanids mit andern Cyanmetallen, und namentlich mit Cyanwasserstoffsäure; die letzteren sind löslich im Wasser, kristallisirbar; sie besitzen einen entschieden sauren Geschmack, die Fähigkeit Pflanzenfarben bleibend zu röthen, die kohlen sauren Salze unter Aufbrausen zu zersetzen und die Alkalien vollkommen zu neutralisiren — Eigenschaften, welche die Blausäure für sich nicht besitzt. In diesen Verbindungen hat die Blausäure gänzlich ihre giftigen Eigenschaften verloren. Das Eisen, was damit verbunden ist, wird durch Alkalien, durch lösliche Schwefelmetalle, durch keins der gewöhnlichen Reagentien angezeigt.

Constitution der Doppelverbindungen des Cyans mit Eisen.

Wir nehmen an, daß diese Verbindungen ein zusammengesetztes Radikal von derselben procentischen Zusammensetzung, wie das Cyan, enthalten, dessen Atomgewicht aber dreimal so hoch ist, in Verbindung mit 1 Aeq. Eisen, ein Radikal, welches mit 2 Aeq. (4 At.) Wasserstoff sich zu einer zweibasischen Säure vereinigt. Wir nennen das Radikal *Ferrocyan*, die Säure *Ferrocyanwasserstoffsäure*, die Verbindungen des Radikals mit Metallen, welche den niedern Oxidationsstufen entsprechen, *Ferrocyanüre*, die andern *Ferrocyanide*. Das Ferrocyan besteht aus

6 At. Kohlenstoff	}	= 3 Aeq. = 6 Atome Cyan =	989,73
6 At. Stickstoff			339,21
1 At. Eisen			= 339,21
1 At. Ferrocyan			= 1328,94

Das Symbol dieser Verbindung ist Cfy.

Hiernach drückt die Formel Cfy + 4H Ferrocyanwasserstoffsäure.

Cfy + 2K Ferrocyankalium.

Cfy + $\begin{matrix} K & \} & K & \} & K & \} & K \\ Ca & \} & Ba & \} & Sr & \} & Mg \end{matrix}$ Ferrocyanüre mit 2 basischen Metallen.

2 Cfy + $\begin{matrix} 3 Fe \\ K \end{matrix}$ Ferrocyankaliumeisen.

3 Cfy + 2Fe₂ Berlinerblau.

3 Cfy + $\begin{matrix} 2 Fe_2 \\ Fe_2 O_3 \end{matrix}$ } basisches Berlinerblau.

2 Cfy + $\begin{matrix} Fe_2 \\ K \end{matrix}$ } lösliches Berlinerblau.

2 Cfy + $\begin{matrix} 3 Zn \\ K \end{matrix}$ } Ferrocyanzinkkalium.

Ferrocyanwasserstoffsäure. Formel: Cfy H₄ + aq.

1 At. Ferrocyan	= 1328,940
2 Aeq. Wasserstoff (4 Atome)	= 24,959
1 At. hypoth. trockn. Säure	
1 At. Wasser	= 1353,899
1 At. Wasser	= 112,480
1 At. Ferrocyanwasserstoffsäure	
	= 1466,379

Synonyme. Wasserstoffeisencyanür, Eisenblausäure. Entdeckt von Porrett.

Darstellung. Ferrocyanblei oder Ferrocyankupfer wird, im frisch niedergeschlagenen Zustande, durch Schwefelwasserstoffsäure zerlegt, die Flüssigkeit vom gebildeten Schwefelblei abfiltrirt und im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure abgedampft. (*Berzelius.*) — Oder reines Berlinerblau wird mit dem zehnfachen Volumen concentrirter Salzsäure zusammengestellt, und sobald die blaue Farbe verschwunden und der unlösliche Theil gelb oder braun geworden ist, mit concentrirter Salzsäure wohl ausgewaschen, die feuchte Masse auf einem Ziegelstein ausgebreitet, unter eine Glocke mit gebranntem Kalk gebracht, nachdem sie trocken ist, in Weingeist gelöst und diese Auflösung an der Luft verdampft. (*Robiquet.*)

Eigenschaften. Weißse, undeutlich kristallinische Masse, oder kleine körnige, zuweilen nadelförmige Kristalle, welche an der Luft sich blau färben, die wässerige Auflösung wird beim Sieden zerlegt in Blausäure und einen weissen, sich an der Luft blau färbenden Niederschlag; ihr chemisches Verhalten ist oben erwähnt worden. Das hypothetische Radikal dieser Säure ist (wahrscheinlich) nicht isolirbar.

Ferrocyanammonium, Ferrocyanwasserstoffsäures Ammoniak, eisenblausäures Ammoniak, Cfy + 2N₂H₃ + 3aq. *Darstellung:* Ferrocyan-

blei wird mit kohlenurem Ammoniak erwärmt, das gebildete kohlenure Bleioxid abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Kristallisation abgedampft. *Eigenschaften.* Dieses Salz ist isomorph mit dem Ferrocyankalium. Die Kristalle sind weifs oder gelblichweifs, durchsichtig, luftbeständig, leichtlöslich in kaltem, zersetzbar in Cyanammonium und Eisencyanür in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Bildet mit Salmiak ein Doppelsalz, welches durch Kochen einer Auflösung von gleichen Theilen Ferrocyankalium und Salmiak in 6 Th. Wasser, nach der Trennung vom abgeschiedenen Eisencyanür, nach dem Erkalten in grossen citrongelben, spröden und luftbeständigen Kristallen anschiefst; enthält gleiche Atomgewichte Ferrocyanammonium, Salmiak und 3 At. Wasser. (*Bunsen.*)

Ferrocyanwasserstoffsäure und Metalloxyde.

Beim Zusammenbringen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Metalloxyden wird ihr Wasserstoff von dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser reducirt, es entsteht eine Verbindung des Metalls mit dem Radikal der Säure; da nun 1 At. dieser Säure 4 At. Wasserstoff enthält, so folgt daraus von selbst, dafs sie 2 At. der zahlreichsten Klasse von Oxyden aufnimmt, von denen 1 At. Oxyd 1 At. Sauerstoff enthält; wir nennen sie *Ferrocyanüre* oder *Ferrocyanide*.

Die Ferrocyanide werden ohne Ausnahme durch die Rothglühitze bei Abschluß der Luft zerlegt, diejenigen, welche ein Alkalimetall enthalten, in das Cyanür dieses Metalls und in eine Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen, unter Entwicklung von Stickgas; alle andern in Kohlenmetalle und Metalle, mit oder ohne Entwicklung von Cyangas. Alle löslichen Ferrocyanüre werden durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Quecksilbercyanid, freies Alkali und Eisenoxydcyanür zerlegt. Bei Gegenwart der Luft calcinirt verwandeln sich die Ferrocyanide des Kaliums und Natriums in cyansäure Alkalien und in Eisenoxydoxidul oder Kohleneisen.

Diese Verbindungen enthalten meistens eine gewisse Menge Kristallwasser, was sie beim Erhitzen verlieren. Ferrocyan-Zink, -Kupfer, -Quecksilber verbinden sich mit Ammoniak zu besonderen, meistens kristallinischen Doppelverbindungen. (*Bunsen.*)

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, lösen sich die meisten Ferrocyanverbindungen ohne Zersetzung auf, oder sie vereinigen sich damit, indem sie ihre Farbe verlieren, zu salzartigen Verbindungen, in denen das Ferrocyanid die Rolle einer Basis spielt. Durch Salpetersäure werden sie zersetzt, manche unter Entwicklung von Cyangas und Bildung von Ferridcyanmetallen.

Werden die im Wasser löslichen Ferrocyanüre mit andern verdünnten Säuren zum Sieden erhitzt, so wird die Ferrocyanwasserstoffsäure abgeschieden; sie zerfällt bei dieser Temperatur in Blausäure, welche entweicht, und in weisses kaliumhaltiges Eisencyanür, was an der Luft Sauerstoff absorbirt und blau wird.

Ferrocyankalium. (Kalium ferrocyanatum.)

Formel: $Cfy + 2K + 3aq.$

1 Aeq. Ferrocyan	= 1328,94
2 At. Kalium	= 979,83
<hr/>	
1 At. Ferrocyankalium	= 2308,77
3 At. Wasser	= 337,44
<hr/>	
1 At. krist. Salz	= 2646,21

Synonyme. Kaliumeisencyanür, Cyaneisenkalium, Eisencyankalium, Blutlaugensalz, blausaures Eisenoxydalkali (Kali ferrohdrocyanicum).

§. 58. *Darstellung.* Diese Verbindung kommt sehr rein im Handel vor und wird im Grossen durch glühendes Schmelzen stickstoffhaltiger Substanzen (Horn, Klauen, getrockne-

tem Blut) mit 2 bis 3 Theilen kohlen-saurem Kali, in eisernen Gefäßen, Auslaugen der wohlgeflossenen und erkalteten Masse mit kochendem Wasser, und Kristallisation dargestellt. Im Kleinen erhält man sie durch Kochen von Berlinerblau mit kohlen-saurem Kali.

Beim Schmelzen von Kohle und stickstoffhaltigen Materien mit kohlen-saurem Kali in der Rothglühhitze wird das Kali durch die Kohle reducirt zu Kalium, durch dessen Wirkung auf die übrigen stickstoffhaltigen Substanzen Cyankalium als das Hauptprodukt gebildet wird. Die glühend geflossene Masse enthält keine Spur Ferrocyankalium, sie enthält aber, in Gestalt eines schwarzen Schlamms, eine große Menge theils feinertheiltes metallisches, theils Kohleneisen. Wird die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt und die Lauge abgedampft, so erhält man kein Ferrocyankalium, wird sie aber bei Zutritt der Luft mit Wasser übergossen und einige Stunden gelind erwärmt, so wird Sauerstoff aus der Luft mit großer Schnelligkeit absorbirt und eine gelbe Auflösung gebildet, welche reichlich Ferrocyankalium enthält. Eine Auflösung von reinem Cyankalium löst nemlich bei Gegenwart von Sauerstoff und metallischem Eisen unter Bildung von Kaliumoxid das metallische Eisen auf; das Kalium des Cyankaliums giebt also hierbei, indem es sich in Oxid verwandelt, das mit ihm verbundene Cyan an das Eisen ab, wodurch dieses zu Eisencyanür und dadurch fähig wird, sich mit dem übrigen Cyankalium zu Ferrocyankalium zu verbinden. Bei Abschlufs der Luft löst sich das metallische Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung auf.

Die rohe geschmolzene Masse enthält eine große Menge freies Kali, welches mit Cyankalium in Auflösung beim Sieden derselben eine Zersetzung des letzteren in ameisen-saures Kali und Ammoniak veranlaßt; Wird die thierische Materie in offenen Gefäßen mit Kali geschmolzen, so verbrennt ein Theil des gebildeten Cyankaliums zu cyansaurem Kali, was beim Sieden seiner Auflösung ebenfalls zerlegt wird in Ammoniak und doppelt kohlen-saures Kali. Die Menge des gebildeten Ammoniaks steht in genauem Verhältnifs zu dem Verlust an Cyankalium, den man in dieser Operation erleidet.

Am besten ist es, die Auflösung der rohen Masse (Blutlauge) mit Zusatz von metallischem Eisen gelinde zu erwärmen, oder ein Drittel dem Volum oder Gewichte nach mit schwefelsaurem Eisenoxidul vollkommen zu fällen, den erhaltenen Brei mit den andern zwei Drittel zu mischen und zum Kochen zu bringen. Hierbei erhält man schwefelsaures Kali und alles Cyankalium ist ohne Verlust in Ferrocyankalium verwandelt. Die Lauge läßt sich ohne Zersetzung abdampfen und durch Kristallisation kann schwefelsaures Kali von Ferrocyankalium leicht geschieden werden. Die rohe Blutlauge enthält meistens noch Schwefelcyankalium, Schwefelkalium, ameisen-saures und kohlen-saures Kali, welche in der Mutterlauge zurückbleiben.

§. 59. *Eigenschaften.* Kristallisirt in großen, an den Endkanten und Ecken abgestumpften, quadratischen kurzen Säulen, oder Tafeln, deren Kernform ein Quadratoctaeder ist, von rein citrongelber Farbe, von 1,832 spec. Gewicht, hat einen bitterlich süßen, hintennach salzigen Geschmack, ist luftbeständig, verliert bei 100° 12,82 p. c. (= 3 At.) Wasser und wird weiß; löst sich in 4 Th. kaltem, in seinem doppelten Gewicht siedendem Wasser; unlöslich in Weingeist, durch den es aus seiner wäßrigen Auflösung in glänzenden gelblichen Blättchen gefällt wird. Wird durch Salpetersäure unter Entwicklung von Cyangas, und durch Chlor in Ferridcyankalium zersetzt. Durch Glühhitze wird es zersetzt in Kohlen-

eisen und Cyankalium, bei Zutritt der Luft calcinirt verwandelt sich das Cyankalium in cyansaures Kali. Das Ferrocyankalium bildet mit andern Ferrocyanüren Doppelverbindungen; es dient als Reagens auf Eisenoxid in seinen Salzen. Bei dieser Anwendung ist zu beachten, dafs die Auflösung des Eisenoxidsalzes nie alkalisch reagiren darf, indem alle Flüssigkeiten, welche Eisenoxid neben freiem Ammoniak enthalten, durch Ferrocyan-eisen nicht niedergeschlagen werden.

Anwendung. Zur Darstellung der Blausäure und des Cyanquecksilbers, Berlinerblau's etc. Wirkt in grofsen Dosen genommen purgirend, nicht giftig.

Ferrocyanatrium, Cyaneisennatrium, Natriumeisencyanür, Cfy + 2Na + 12aq. *Darstellung:* Aus Berlinerblau durch Kochen mit kohlen-saurem Natron. *Eigenschaften:* Kristallisirt in gelben, vierseitigen, mit zwei Flächen zugespitzten Säulen, an der Luft verwitternd, enthält 59 p. c. (12 At.) Kristallwasser, in $4\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Ferrocyanbarium, Cfy + Ba₂. *Darstellung:* Durch Digestion von Berlinerblau mit Barytwasser. Aus der kochendheifsen Auflösung setzt sich dieses Salz in kleinen rhomboidalen Prismen von gelber Farbe ab; ist in 100 Th. kochendem, in 1920 Th. kaltem Wasser löslich, verliert bei 40° 16,58 p. c., in höherer Temperatur 18 p. c. Wasser (6 At.), löst sich in concentrirter Schwefelsäure.

Ferrocyan-eisen, Cfy, Fe₂; unbekannt. (Siehe die Doppelverbindungen des Ferrocyankaliums.)

Ferrocyanblei, Cfy, Pb₂. *Darstellung:* Durch Vermischen eines löslichen Bleisalzes mit Ferrocyankalium. *Eigenschaften:* Weifser Niederschlag, mit einem Stich ins Gelbliche; nach dem Trocknen wasserfrei.

Ferrocyanzink, Cfy, Zn₂. Durch Vermischen von einer Auflösung eines löslichen Zinksalzes mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Weifser Niederschlag.

Ferrocyankupfer, Cfy, Cu₂. *Darstellung:* Durch Vermischen von einem löslichen Kupferoxidsalz mit Ferrocyankalium. *Eigenschaften:* Schön rothbrauner, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag, $\frac{1}{60000}$ Kupferoxid kann in einer Flüssigkeit durch Ferrocyankalium durch die entstehende rothbraune Farbe noch erkannt werden.

Ferrocyanquecksilber, Cfy, Hg₂. Beim Vermischen einer Quecksilberoxid- oder Oxidulauflösung mit Ferrocyankalium entsteht ein weifser Niederschlag, der sich von selbst, noch schneller beim Erwärmen, bei Oxidulsalzen, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, in Cyanquecksilber, was sich auflöst, und in Eisencyanür zersetzt, welches letztere ungelöst zurückbleibt.

Silbersalze werden durch Ferrocyankalium weifs, *Zink- und Wis-muthsalze* ebenfalls weifs, *Nickelsalze* grünlichweifs, *Kobaltoxidulsalze* grünlich gefällt, durch Aufnahme von Wasser wird dieser Niederschlag grauroth, *Manganoxidulsalze* geben einen weifsen Niederschlag, später pürsichblüthroth werdend.

Ferrocyanid-Eisen. Formel: 3 Cfy + 2 Fe₂

3 At. Ferrocyan	= 3986,82
4 At. Eisen	= 1356,84

1 At. hypoth. trocknes Berlinerblau = 5343,66

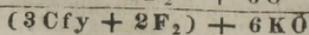
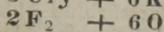
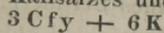
Synonyme. Berlinerblau, Pariserblau, blausaures Eisenoxidul, Eisencyanürcyanid. (Coeruleum Berolinense, Ferrum hydrocyanicum oxydulatum.)

Entdeckt von *Diesbach* in Berlin. — Entsteht, wenn Eisenoxidsalze mit löslichen Ferrocyanmetallen zusammengebracht werden; in ihrer Farbe ähnliche, aber in der Zusammensetzung verschiedene Verbindungen, die ebenfalls mit dem Namen *Berlinerblau* bezeichnet werden, erhält man durch Fällung von Ferridcyankalium mit einem Eisenoxidulsalz, Zusatz von einer Säure, und Aussetzen des Niederschlags an die Luft bis er blau geworden ist.

§. 60. *Darstellung.* Durch Fällung einer Auflösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxid mit Ferrocyanalkalium, wobei ein Ueberschufs des letzteren zu vermeiden ist. Oder 6 Theile Eisenvitriol und 6 Th. Ferrocyanalkalium werden jedes für sich in 15 Th. Wasser gelöst und miteinander gemischt, sodann unter beständiger Bewegung 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 24 Th. rauchende Salzsäure zugesetzt. Nach einigen Stunden gießt man nun zu dieser Mischung in kleinen Portionen eine klare Auflösung von 1 Th. Bleichkalk (unterchlorigsuren Kalk mit Chlorcalcium) in 80 Th. Wasser. Man hat zu beachten, dafs der Zusatz von Bleichkalklösung augenblicklich unterbrochen werden mufs, sobald sich unter Aufbrausen Chlorgas entwickelt. Nach einigen Stunden Ruhe wird der erhaltene Niederschlag vollkommen ausgewaschen (*Hochstätter*) und entweder in gewöhnlicher oder in höherer Temperatur getrocknet. Oder man erhitzt den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, bis dafs er tief dunkelblau geworden ist. Giebt das schönste Produkt.

§. 61. *Eigenschaften.* Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist das Berlinerblau eine dunkel sammtblaue, leichte, poröse, bei hoher Temperatur getrocknet hingegen eine dunkel kupferrothe, im Strich blaue Masse, geschmacklos, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, nicht giftig. Die im Handel vorkommende Malerfarbe enthält wechselnde Mengen zugesetzter Erden. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen entwickelt es Wasser, blausaures und kohlen-saures Ammoniak, es bleibt Kohleneisen; an der Luft läfst es sich mit einem glühenden Körper entzünden und verglimmt zu Eisenoxid; durch rauchende Salpetersäure wird es zersetzt, concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit zu einer weifsen kleisterartigen Masse. Concentrirte Salzsäure entzieht ihm Eisenoxid und hinterläfst Ferrocyanwasserstoffsäure; wird durch Schwefelwasserstoffsäure weifs, an der Luft wieder blau, ähnlich wirken darauf metallisches Eisen und Zink. Durch Quecksilberoxid wird es zerlegt in Cyanquecksilber und in ein unlösliches Gemenge von Eisenoxid mit Eisencyanür; durch Alkalien in lösliche Ferrocyanmetalle und in Eisenoxid.

In Beziehung auf die Zusammensetzung dieser Verbindung weifs man mit Gewifsheit, dafs sie von den übrigen Ferrocyanverbindungen verschieden ist. Es enthält Wasserstoff und Sauerstoff, die sich ohne Zersetzung der Verbindung nicht abscheiden lassen, so dafs man es mithin als eine Verbindung von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Eisenoxid, die sich ohne Reduction mit einander vereinigt haben, betrachten mufs. Nach den Versuchen von *Berzelius* verhält sich das Gewicht des Eisens in der Ferrocyanwasserstoffsäure zu dem des Oxiduls wie 3 : 4, woraus hervorgeht, dafs sich bei seiner Bildung 3 At. Ferrocyanalkalium mit 2 At. Eisenoxid zerlegt haben in 6 At. eines Kalisalzes und in Berlinerblau.



Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird das Berlinerblau unter Cyanentwicklung weiß; im Dunkeln durch Sauerstoffaufnahme wieder blau (*Chevreul*). Die Farbenänderung im Lichte von Zeugen, die mit Berlinerblau gefärbt sind, beruht auf dieser eigenthümlichen Zersetzung; bei dem Wiederblauwerden des weiß gewordenen Berlinerblau's entsteht sogenanntes basisches Berlinerblau.

Ferrocyanüre mit zwei basischen Metallen.

Wenn man concentrirte Auflösungen von Baryt-, Strontian-, Kalk-, Bittererde-, Eisenoxidul-, Manganoxidul-, Kupferoxid-Salzen etc. in eine Auflösung von Ferrocyankalium gießt, so entstehen weiße häufige, meistens kristallinische Niederschläge, welche Verbindungen sind, in denen 1 At. Kalium ersetzt ist durch 1 At. eines andern Metalls. Chlorcalcium giebt mit Ferrocyanalkium z. B. Chlorkalium und Ferrocyanalkium-Calcium $Cl_2, Ca + Cfy + 2K = Cl_2K + Cfy + K, Ca$.

Die Doppelcyanüre, welche Alkalimetalle enthalten, sind meistens, wiewohl schwer, löslich im Wasser, sie enthalten eine gewisse Menge Kristallwasser; wenn sie getrocknet einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, so vergleichen sie mit einer lebhaften Feuererscheinung, es bildet sich hierbei cyansaures Kali. (*Campbell*.)

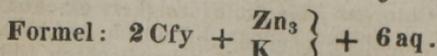
Ferrocyankaliumeisen, $2Cfy + \frac{K}{3Fe}$ } Diese Verbindung erhält man in Gestalt eines bläulich weißen Niederschlags, wenn eine Eisenoxidulauflösung in eine Lösung von Ferrocyanalkium gegossen wird. Durch Behandlung mit Chlor oder Salpetersäure werden von 3 At. dieser Verbindung 3 At. Kalium und 1 At. Eisen hinweggenommen oder oxidirt, es bleibt Berlinerblau. Der Niederschlag wird an der Luft unter Absorption von Sauerstoff blau. Beim Auswaschen löst sich Ferrocyanalkium auf, und wenn alle lösliche Salze entfernt sind, so bleibt die folgende Verbindung.

Basisches Ferrocyanid des Eisens. Bei fortgesetztem Waschen der blau gewordenen vorhergehenden Verbindung löst sie sich vollständig im Wasser, ohne Eisenoxid zurückzulassen, zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit auf, welche ohne Zersetzung wieder eingetrocknet werden kann. Zusatz von Salzen bewirkt eine Trennung der aufgelösten Verbindung, der Niederschlag ist in reinem Wasser wieder löslich, die wässrige Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt. Zwei Atome Ferrocyanalkiumeisen enthalten 1 At. Ferrocyanalkium und 3 At. Ferrocyaneisen $3Cfy + 6Fe$. Von den 6 Atomen Eisen verwandeln sich 2 At. durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff in Oxid. Das Ferrocyanalkium löst sich auf, so daß mithin die blau gewordene lösliche Verbindung durch die Formel $3Cfy + \frac{2Fe_2}{Fe_2O_3}$ ausgedrückt werden muß, was einer Verbindung von 1 At. Berlinerblau mit 1 At. Eisenoxid entspricht. Bei Gegenwart einer starken Säure wird die Bildung dieses löslichen Salzes verhindert, das Eisenoxid verbindet sich damit, es bleibt Berlinerblau.

Ferrocyanalkium-Ferrocyanideisen. Der blaue Niederschlag, welcher durch Fällung eines Eisenoxidsalzes mit Ferrocyanalkium entsteht, enthält stets, wenn das Eisensalz im Ueberschuß vorhanden ist, wechselnde Mengen von Ferrocyanalkium, welches letztere durch anhaltendes Waschen mit Wasser nach und nach, aber schwierig ganz vollständig entfernt werden kann, was den nie fehlenden Kaliumgehalt in dem käuflichen Berlinerblau erklärt; er wechselt von 2 bis 9 p. c. Ist bei dieser Fällung nicht das Eisenoxidsalz, sondern das Ferrocyanalkium im Ueberschuß, so ist der Niederschlag ebenfalls blau und ein Gemenge von Berlinerblau mit einer Verbindung von gleichen Atomgewichten Berlinerblau mit Ferrocyanalkium $2Cfy + \frac{Fe_2}{K}$ } ; die letztere löst sich beim Waschen zu einer tief blauen Flüssigkeit auf, welche ebenfalls ohne Zersetzung abgedampft und in Gestalt einer dunkelblauen glänzenden Masse erhalten

werden kann. Durch Zusatz von Salzen, zu ihrer Auflösung im Wasser, wird sie gefällt, ohne hierdurch ihre Auflöslichkeit in reinem Wasser zu verlieren; durch ihre Fällbarkeit mittelst Alkohol unterscheidet sie sich von dem löslichen basischen Berlinerblau.

Ferrocyankalium - Ferrocyanzink.



Synonyme. Zinkeisencyanür, blausaures Eisenoxidulzinkoxid. (*Zincum ferrohdrocyanicum.*)

Mosander zeigte zuerst, dafs der Niederschlag, den man aus Zinkoxidsalzen mit Ferrocyankalium erhält, nicht reines Ferrocyanzink, sondern eine Doppelverbindung desselben mit Ferrocyankalium ist.

§. 62. *Darstellung.* Die Auflösung eines eisenfreien Zinkoxidsalzes wird mit einer Lösung von Ferrocyankalium niedergeschlagen, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

§. 63. *Eigenschaften.* Weifses, geschmackloses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver; enthält 1 At. Ferrocyankalium, 3 Atome Ferrocyanzink und 12 Atome Wasser.

Eine bläuliche Farbe zeigt eine Beimischung von Berlinerblau an. — Wird als Arzneimittel angewendet.

Ferridcyan. Formel: 2Cfy.

Durch Behandlung einer Auflösung von Ferrocyanallium mit Chlor wird aus dieser Kaliumverbindung eine neue gebildet, deren Radikal doppelt so viel Cyan und Eisen enthält als das Ferrocyan. Wir nennen es *Ferridcyan*; es verbindet sich mit 3 Aeq. (6 At.) Wasserstoff zu einer dreibasischen Säure. Alle Verbindungen des Ferridcyans sind entdeckt und analysirt von *L. Gmelin*.

Ferridcyanwasserstoffsäure. Formel: 2Cfy + 6H.

1 Aeq. Ferridcyan	= 2657,88
3 Aeq. Wasserstoff	= 37,43
<hr/>	<hr/>
1 Aeq. Ferridcyanwasserstoffsäure	= 2695,31

Darstellung. Ferridcyanblei wird feucht mittelst Schwefelwasserstoffsäure oder vorsichtig zugesetzter verdünnter Schwefelsäure zersetzt; nach der Filtration hat man eine hellgelbe Flüssigkeit, welche bei behutsamem Abdampfen bräunliche Kristalle von säuerlich herbem Geschmack absetzt; in der Wärme abgedampft bleibt ein dunkelbraunes Pulver ungelöst, die Auflösung zersetzt sich leicht nach einiger Zeit, schneller in der Wärme; es scheidet sich hierbei ein blaues kristallinisches Pulver ab.

Ferridcyanwasserstoffsäure und Metalloide.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure vereinigt sich mit Metalloxiden zu Ferridcyanmetallen, von denen die Verbindungen mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden, sowie die dem Eisenoxid entsprechende Verbindung im Wasser löslich sind; die übrigen sind im Wasser nicht löslich; die letzteren werden dargestellt durch gegenseitige Zersetzung eines löslichen Ferridcyanmetalls mit den entsprechenden Metallsalzen.

Ferridcyankalium. Formel: $2\text{Cfy} + 3\text{K}$.

1 Aeq. Ferridcyan	= 2657,88
3 At. Kalium	= 1469,76
1 At. Ferridcyankalium	= 4127,64

Entdeckt von *L. Gmelin*. Durch eine Auflösung von Ferrocyankalium leitet man so lange Chlorgas, bis die Flüssigkeit Eisenoxidsalze nicht mehr blau fällt; man dampft ab und reinigt die durch Abkühlen erhaltenen Kristalle durch neue Kristallisationen vom beigemischten Chlorkalium.

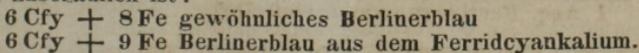
Erklärung. 2 At. Ferrocyankalium $2\text{Cfy} + 4\text{K}$ zerlegen sich mit 1 Aeq. Chlor in 1 Aeq. Ferridcyankalium $2\text{Cfy} + 3\text{K}$ und in Chlorkalium Cl_2, K .

Eigenschaften. Morgenrothe, durchsichtige, glänzende, wasserfreie, gerade rhombische, luftbeständige Säulen, in 3,8 kaltem in heissem Wasser löslich; die Kristalle verbrennen in einer Lichtflamme mit lebhaftem Funkenprühen; bei Abschluss der Luft erhitzt entweicht Cyan und Stickgas, es bleibt Kohlenstoffeisen und Ferrocyankalium. Die wässrige Auflösung wird durch Chlor und Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, bei letzterer unter Fällung von Schwefel und Eisencyanür und Bildung von Ferrocyankalium und Blausäure; sie ist eins der empfindlichsten Reagentien auf Eisenoxidul, mit welchem sie einen dem Berlinerblau ähnlichen Niederschlag bildet; Eisenoxidsalze werden davon nicht gefällt.

Ferridcyaneisen. Formel: $2\text{Cfy}, 3\text{Fe}$.

1 Aeq. Ferridcyan	= 2657,88
3 At. Eisen	= 1017,63
1 At. Ferridcyaneisen	= 3675,51

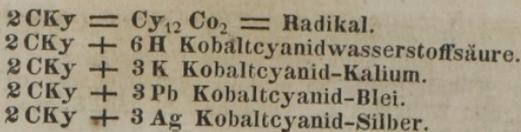
Diese Verbindung kommt ebenfalls im Handel als Berlinerblau vor, sie ist aber etwas heller von Farbe, und unterscheidet sich vorzüglich durch ihre Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Berlinerblau. Man erhält diese Verbindung durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxidul mit Ferridcyankalium, oder mit einer Mischung von Ferrocyankalium mit unterchlorigsaurem Natron, welcher man eine gewisse Quantität Salzsäure zugesetzt hat. In dieser Sorte von Berlinerblau sind die drei Atome Kalium des Ferridcyankaliums vertreten durch 3 At. Eisen. Bei gleichem Cyangehalt verhält sich das Eisen in dem Ferridcyaneisen zu dem in dem gewöhnlichen Berlinerblau wie 14:15, was durch nachstehende Formeln anschaulich ist:



Das unter dem Namen *Turnbull's Blau* im Handel vorkommende, ausgezeichnet schöne, Berlinerblau ist Ferridcyaneisen; es wird leicht durch sein Verhalten gegen Ferrocyankalium erkannt, mit dem es sich beim Kochen zerlegt in Ferridcyankalium, was sich auflöst, und in einen grauen unlöslichen Rückstand von Ferrocyaneisen mit Ferrocyankalium. (*Campbell*.)

Kobaltcyanidverbindungen.

Von *L. Gmelin* entdeckt. Die dem Kobaltoxid, Co_2O_3 , proportionale Cyanverbindung ist bis jetzt nicht dargestellt worden; mit 3 Aeq. Blausäure vereinigt bildet sie die Kobaltcyanidwasserstoffsäure, analog in ihrer Zusammensetzung der Ferridcyanwasserstoffsäure. Diese Säure besteht im wasserfreien Zustande aus 12 At. = 6 Aeq. Cyan, 2 At. Kobalt und 6 At. Wasserstoff, sie ist eine dreibasische Säure. Wir bezeichnen 1 At. ihres Radikals mit 2CKy ; seine Verbindungen sind folgende:



Kobaltcyanidwasserstoffsäure.

Formel: $\text{Cy}_{12}\text{Co}_2\text{H}_6 = 2\text{CKy} + 6\text{H}$. *Darstellung*: Man zersetzt Kobaltcyanidblei durch Schwefelwasserstoffsäure, filtrirt die klare Flüssigkeit vom Schwefelblei ab und dampft bis zur Kristallisation ein. *Eigenschaften*: Farblose fasrige Kristalle, von stark saurem Geschmack, zerfließlich in feuchter Luft, sehr löslich im Wasser, die Auflösung zerlegt die kohlen-sauren Salze unter Aufbrausen, sie kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt und abgedampft werden; die Kristalle verlieren in höherer Temperatur Wasser, sodann Blausäure; es bleibt ein blauer Rückstand, der beim Glühen zu Oxid verglimmt. (*Zwenger*.)

Kobaltcyanidkalium.

Formel: $\text{Cy}_{12}\text{Co}_2 + 3\text{K} = 2\text{CKy} + 3\text{K}$. Von *L. Gmelin* entdeckt. *Darstellung*: Kohlen-saures oder reines Kobaltoxidul ($\text{Co} + \text{O}$) oder Kobaltcyanür wird mit Kalilauge, die man mit einem Ueberschuß von Blausäure versetzt hat, gelinde bis zur vollständigen Auflösung erwärmt, die Auflösung zur Kristallisation eingedampft und die gebildeten rothgelben Kristalle durch neue Kristallisationen gereinigt. *Eigenschaften*: Kristallisirt in beinahe farblosen oder schwach gelblichen, geschobenen 4seitigen Säulen von der Form des Ferridcyan-kaliums; sie sind wasserfrei, schmelzbar zu einer grünen Flüssigkeit. Löst sich in heißem Wasser leichter wie in kaltem; die Auflösung ist farblos, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, unzersetzbar durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, sie fällt nicht die Eisenoxidsalze und giebt mit Kobaltoxidulsalzen einen rosenrothen Niederschlag.

Kobaltcyanidblei.

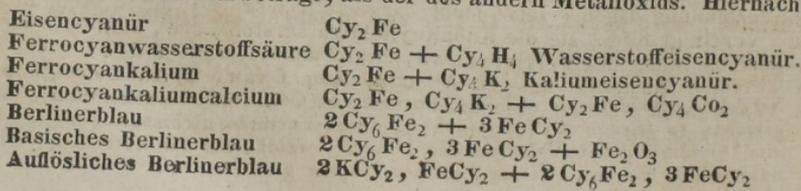
Durch Fällung von Kobaltcyanidkalium mit neutralem essigsaurem Kali entsteht ein unbedeutender weißer Niederschlag. Bei Zusatz von Ammoniak erfolgt vollständige Fällung. Weißer pulveriger Niederschlag.

Kobaltcyanidsilber.

Darstellung: Durch Vermischen von salpetersaurem Silberoxid mit Kobaltcyanidkalium. *Eigenschaften*: Weißer kristallinischer Niederschlag, löslich in Ammoniak, in der Wärme damit eine in farblosen durchsichtigen Säulen kristallisirende Doppelverbindung bildend.

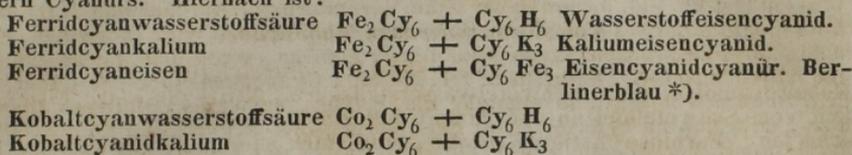
Constitution der Ferrocyanverbindungen nach Berzelius.

Nach *Berzelius* bilden die Cyanide Doppelverbindungen untereinander, ähnlich den Doppelsalzen, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden; in diesen Verbindungen ist 1 Atom Eisencyanür vereinigt mit 2 At. einer andern Cyanverbindung, in der Art also, daß wenn man sich die Metalle darin mit Sauerstoff verbunden denkt, daß der Sauerstoff des Eisenoxiduls halb so viel beträgt, als der des andern Metalloxd. Hiernach ist:



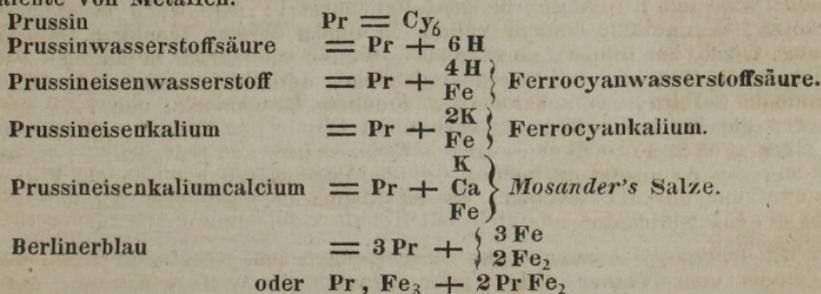
Ferridcyan- und Kobaltcyanid-Verbindungen nach Berzelius.

Diese Verbindungen sind nach *Berzelius Doppelcyanide*, worin 1 At. Eisencyanid, oder Kobaltcyanid in seiner Zusammensetzung proportional mit dem Eisenoxid und Kobaltoxid, vereinigt ist mit 3 Atomen eines andern Cyanürs. Hiernach ist:



Constitution der Ferrocyanverbindungen nach Graham.

Die Ferrocyanverbindungen enthalten eine eigenthümliche Säure, deren Atomgewicht das Dreifache beträgt von dem der Cyanwasserstoffsäure; sie enthält 6 At. Cyan, welche ein Radikal, *Prussine*, bilden in Verbindung mit 6 At. Wasserstoff; diese Säure ist hiernach die der Cyanursäure correspondirende dreibasische Wasserstoffverbindung; bei ihrer Verbindung mit Metalloxiden werden die 6 At. Wasserstoff vertreten durch ihre Aequivalente von Metallen.



Diese Ansicht über die Constitution der Ferrocyanverbindungen würde den Vorzug vor jeder andern haben, wenn sie erklären würde, woher es kommt, dafs das Eisen in dem Ferrocyankalium z. B. nicht ersetzbar ist durch andere Metalle, was der Fall seyn müfste, wenn es als basisches Element darin vorhanden wäre; auf dem gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse über die Doppelsalze scheint sie nichtsdestoweniger zulässiger zu seyn, als die Ansicht von *Berzelius*.

Cyanchlorid.

Man kennt zwei Verbindungen des Cyans mit Chlor, von gleicher procentischer Zusammensetzung; die eine ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von *Gay-Lussac*, die andere ist fest und kristallinisch und von *Serullas* entdeckt worden.

Gasförmiges Cyanchlorid. Entsteht, wenn Chlorgas in wässrige Blausäure geleitet oder wenn Chlorgas mit befeuchtetem Quecksilbercyanid im Dunkeln zusammengebracht wird, oder wenn man Mellon in trockenem Chlorgas erhitzt. Diese Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von unerträglich durchdringendem Geruch, reizt die Augen heftig zu Thränen, wird bei -18°C . fest und in langen eisartigen Nadeln kri-

*) Wenn es sich auch nicht bestätigen sollte, dafs die angenommene, von *Berzelius* abweichende Ansicht der wahren Constitution dieser Salze entspricht, so wird eine Vereinfachung dieser Formeln nichtsdestoweniger als eine Aenderung betrachtet werden können, welche für das Verstehen, und namentlich für den Vortrag, einigen Nutzen gewährt.

stallirbar, die bei -15° schmelzen und bei -12° sieden, bei $+20^{\circ}$ bleibt es bei einem Druck von 4 Atmosphären flüssig. Wird diese Flüssigkeit sich selbst in zugeschmolzenen Röhren überlassen, so setzen sich ihre Bestandtheile zu festem kristallinischem Chlorcyan um, und es bilden sich darin regelmäßige Kristalle der folgenden Verbindung (*Persoz*): 1 Vol. Wasser löst 25 Vol. dieses Gases ohne Veränderung, Alkohol sein 100- und Aether sein 50faches Vol. Von alkalischen Metalloxiden wird es zerlegt, Eisenoxidsalze werden davon dunkelgrün gefärbt, wenn man der Mischung ein Alkali zusetzt. Setzt man befeuchtetes Cyanquecksilber mit Chlorgas dem Sonnenlicht aus, so entsteht ein gelbes, schweres, öartiges Liquidum, unlöslich im Wasser, von dem Geruch des gasförmigen Chlorcyans; derselbe Körper scheint durch die Einwirkung des Chlors auf knallsaures Silberoxid zu entstehen. Löst man ihn in Alkohol und vermischt die Auflösung mit Wasser, so schlägt sich eine kampherartige kristallinische Materie nieder. Durch Aussetzen eines Gemenges von feuchtem Chlorgas und Chlorcyangas an das Sonnenlicht, scheinen noch zwei feste Verbindungen zu entstehen. (*Serullas*.) Die wahrscheinliche Formel dieser Verbindung ist $Cy_2 Cl_2$.

Festes Chlorcyan, entdeckt von *Serullas*. Es entsteht, wenn trocknes Chlorgas mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure zusammengebracht und dem Sonnenlicht ausgesetzt wird; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und festes Chlorcyan, was sich in Kristallen ansetzt; man kann es ebenfalls erhalten, wenn Schwefelcyankalium in einem Strome trocknen Chlorgas erhitzt wird. Im reinen Zustande ist es weiß, sublimirbar in langen durchscheinenden Nadeln, von durchdringendem, den Excrementen der Mäuse ähnlichen Geruch, von scharfem, stechendem Geschmack, von 1,32 spec. Gew., schmilzt bei 140° , sublimirbar bei 190° . Bei Digestion mit Wasser in gelinder Wärme zerlegt es sich in Cyanursäure und Salzsäure, von dieser Zersetzung ausgehend muß seine Zusammensetzung durch die Formel $Cy_6 Cl_6$ ausgedrückt werden; es ist löslich in absolutem Alkohol und Aether ohne Zersetzung.

Mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht verbinden sich beide zu einem vom Wasser nicht weiter zersetzbaaren weißen Körper, unter Bildung von Salmiak; seine Zusammensetzung ist nur unvollkommen bekannt.

Cyanbromid.

Bromcyan, $Cy_2 Br_2$. Diese Verbindung erhält man leicht und unter heftiger Wärmeentwicklung, wenn 2 Th. Quecksilbercyanid mit 1 Th. Brom in einem Destillirapparate zusammengebracht werden. Bei gelinder Wärme geht, sobald die erste heftige Einwirkung vorüber ist, das Cyanbromid über und füllt den Hals der Retorte in Gestalt von weißen, farblosen, würfelförmigen Kristallen an, welche äusserst flüchtig, schon bei 15° gasförmig, im Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das Cyanbromid besitzt einen sehr heftigen, äusserst reizenden Geruch und ist giftig.

Cyanjodid.

Iodcyan, $Cy_2 I_2$. Entsteht beim trocknen Erhitzen von Cyanquecksilber oder -Silber mit Iod (*Wöhler*); am bequemsten erhitzt man in einem Destillirapparate ein Gemenge von Iod, Cyanquecksilber und Wasser (*Mitscherlich*), wo bei gelinder Einwirkung das Cyanjodid sich im Retortenhals in Gestalt eines weißen kristallinischen Schnees oder langen Nadeln sublimirt; die Kristalle besitzen einen durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, ist im Weingeist, Aether und Wasser ohne Zersetzung löslich, bei 45° vollkommen flüchtig.

Cyansulfid. Formel: $Cy_2 S_2$.

1 Aeq. Cyan	= 329,91
2 At. Schwefel	= 402,33
<hr/>	
1 Aeq. Schwefelcyan	= 732,24

Synonyme. *Schwefelcyan.* Zuerst dargestellt von J. L. — Diese Verbindung wird erhalten beim Sättigen einer concentrirten Auflösung eines Schwefelcyanmetalls mit Chlor, oder durch Erhitzen derselben mit Salpetersäure; sie schlägt sich in Gestalt eines hochgelben, nicht kristallinischen, Pulvers nieder, welches trocken seine Farbe behält, leicht, locker und stark abfärbend wird; es ist weder in Wasser, noch in Weingeist oder Aether löslich, wird in der Wärme von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt; von Salpetersäure wird es zersetzt; verbindet sich mit Kalium in der Wärme unter Zersetzung und Bildung von Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyanalium; erleidet eine noch wenig studirte Zersetzung durch Alkalien und lösliche Schwefelmetalle, löst sich leicht und vollständig in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; aus dieser Auflösung fallen Säuren einen neuen Körper in Gestalt eines weissen oder gelblichweissen Niederschlags. Seine Zersetzung durch den Einfluss der Wärme ist besonders merkwürdig; als Produkt der trocknen Destillation dieses Körpers erhält man Schwefelkohlenstoff, Schwefel und im Rückstande Mellon, was bei höherer Temperatur in Stickgas und Cyangas zerfällt. Von 4 At. Schwefelcyan erhält man 2 At. Schwefelkohlenstoff und 4 At. Schwefel, es bleibt 1 At. Mellon $C_6 N_8$. (Siehe Zersetzungsprodukte des Schwefelcyans.)

Lassaigne beschrieb in den *Annales de chimie T. XXXIX*, als eine neue Verbindung von Cyan mit Schwefel, einen Körper, den er durch Einwirkung von Schwefelchlorid (Chlorschwefel im Maximo) auf Cyanquecksilber, in Gestalt von glänzenden, farblosen, das Licht stark brechenden Kristallen, von starkem, durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, erhalten hatte. Dieser Körper enthielt Chlor, dessen Quantität nicht bestimmt wurde, ferner Schwefel 24 p. c. und Cyan, löste sich im Wasser unter Zersetzung auf; diese Auflösung farbte Eisenoxidsalze roth. Es ist wahrscheinlich, dass dieser, für eine Verbindung von Cyan (4 At.) mit Schwefel (1 At.) gehaltene, Körper nichts weiter als eine Doppelverbindung von Cyanchlorid mit Schwefelchlorid ist.

Schwefeleyanwasserstoffsäure. Formel: $2 CyS + H_2$.

1 Aeq. Schwefelcyan	= 732,24
1 Aeq. Wasserstoff	= 12,48
<hr/>	
1 Aeq. Schwefeleyanwasserstoffsäure	= 744,72

Synon. *Cyansulfidwasserstoff, Schwefelblausäure.* — Entdeckt von *Rink*. Findet sich in den Saamen und Blüten der *Cruciferen*, im Speichel der Menschen und Schaaf.

Darstellung. Schwefelcyanblei, basisches, wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit einen Bleigehalt behält, den man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffsäure entfernt, oder man vertheilt Schwefelcyansilber in dem 10fachen Volum Wasser und zersetzt es durch Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften. Rein sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit, welche sich beim Zutritt der Luft und beim Erwärmen (Destilliren) sehr leicht zersetzt in mannigfaltige Produkte, worunter eins sich als ein citrongelbes, im Wasser unlösliches, Pulver in der Säure absetzt. Kann nicht ohne Wasser bestehen. Beim Zusammenbringen mit Chlor und Salpetersäure wird aus der wässrigen Säure, durch Entziehung von Wasserstoff, Schwefelcyan niedergeschlagen, bei weiterer Einwirkung entsteht Cyansäure und Schwefelsäure, welche erstere in kohlen-saures Ammoniak zerfällt; färbt Eisenoxidsalze blutroth; ist nicht giftig.

Schwefelcyanwasserstoffsäure und Ammoniak.

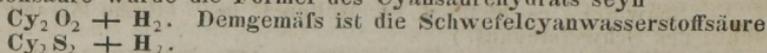
Schwefelcyan-Ammonium, Schwefelblausaures Ammoniak, $2\text{CyS} + \text{N}_2\text{H}_3$.

Darstellung. Durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und gelindes Verdampfen erhält man eine zerfließliche Salzmasse, welche in höherer Temperatur eine eigenthümliche Zersetzung erfährt. Anfänglich entwickelt sich Ammoniakgas, sodann destillirt Schwefelkohlenstoff über und es sublimirt einfach Schwefelammonium. Der Rückstand besteht, wenn die Wärme nicht zu weit getrieben wurde, aus Melam, oder aus einem Gemenge von Melam mit Mellon. Schwefelcyanammonium entsteht ebenfalls beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit Weingeist, der mit Ammoniak gesättigt ist.

*Schwefelcyanwasserstoffsäure und Metalloxyde.**Schwefelcyanmetalle.*

Synonyme. Sulfoeyanüre, Sulfoeyanide.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure muß als eine dem Hydrat der Cyansäure proportionale Verbindung betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff der letzteren ersetzt ist durch seine Aequivalente von Schwefel. Als Wasserstoffsäure würde die Formel des Cyansäurehydrats seyn



Bei ihrem Zusammenbringen mit den Metalloxiden wird ihr Wasserstoff ersetzt durch 1 Aeq. Metall.

Die löslichen Schwefelcyanmetalle entstehen entweder direkt beim Zusammenbringen der Säure mit dem Metalloxyd, oder wenn eine höhere Schwefelungsstufe eines Alkalimetalls in Cyangas geglüht oder in Auflösung damit zusammengebracht wird, oder beim Erhitzen oder Schmelzen löslicher Cyanmetalle mit Schwefel, oder der unlöslichen Cyanmetalle mit löslichen Schwefelalkalimetallen.

Die löslichen Schwefelcyanmetalle färben Eisenoxidsalze blutroth; in wasserfreiem Chlorwasserstoffsäuregas erhitzt, werden sie zerlegt in Chlormetalle und in wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure, die sich augenblicklich in andere Produkte zersetzt. Die Schwefelcyanverbindungen der Alkalimetalle vertragen trocken eine hohe Temperatur, ohne zerlegt zu werden; bei Gegenwart von Sauerstoff verwandeln sie sich, unter Entwicklung von schwefliger Säure, in cyan- und schwefelsaure Salze. Die Sulfoeyanide der schweren Metalle zerlegen sich beim Glühen in Gemenge von Schwefelmetallen mit Melam, es entweicht bei den meisten Schwefelkohlenstoff und Schwefel, bei höherer Temperatur entwickelt der Rückstand Cyangas und Stickgas im Verhältniß wie 3:1. In Chlorgas geglüht entstehen Chlormetalle, Mellon, Chlorschwefel, Chlorcyan; es sublimirt ein kleiner Theil Schwefelcyan unverändert; sie sind mehrentheils in Weingeist löslich. — Die Oxidulsalze des Quecksilbers werden durch lösliche Schwefelcyanmetalle in Metall, was sich abscheidet, und in lösliches Quecksilbersulfoeyanid zerlegt. — Alle löslichen Schwefelcyanmetalle bilden mit Quecksilbercyanid leicht kristallisirbare Doppelverbindungen.

Schwefelcyanalkalium. Formel: $2\text{CyS} + \text{K}$.

1 Aeq. Schwefelcyan	=	732,24
1 At. Kalium	=	489,92
<hr/>		
1 At. Schwefelcyanalkalium	=	1222,16

Synonyme. Kaliumsulfoeyanid, schwefelblausaures Kali.

Darstellung. Ferrocyankalium wird zur Entfernung alles Kristallwassers schwach geröstet, sodann aufs feinste gepulvert, mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelblumen gut gemengt und in einem eisernen Gefäße bei schwacher Rothglühhitze zusammengeschmolzen, bis man Blasen durch die schmelzende Masse entweichen sieht, die sich an der Luft mit rothem Lichte entzünden. Die erkaltete Masse löst man in kochendem Wasser auf, setzt so lange eine Auflösung von kohlen saurem Kali zu, als die Flüssigkeit noch getrübt wird, hält die ganze Mischung eine Viertelstunde im Sieden, filtrirt nun von dem Eisenniederschlage ab und dampft zur Kristallisation ein. Durch Auflösung in heissem Alkohol befreit man die Kristalle von beigemischtem kohlen saurem Alkali.

Eigenschaften. Lange, gestreifte, farblose, wasserfreie Säulen von kühlendem, etwas beißendem Geschmack; schmilzt lange vor dem Glühen zu einer klaren Flüssigkeit, zerfließt in feuchter Luft, in heissem Weingeist leicht löslich und daraus kristallisirend beim Erkalten.

Schwefelcyanblei, $2\text{CyS} + \text{Pb}$. **Darstellung:** Durch Vermischen concentrirter Auflösungen von essigsäurem Bleioxid und Schwefelcyankalium. Gelbe, undurchsichtige, glänzende Kristalle, die beim Kochen mit Wasser zerlegt werden in Schwefelcyanwasserstoffsäure und in basisches Schwefelcyanblei. **Basisches, 2CyS , $\text{Pb} + \text{PbO}$.** Beim Vermischen einer Auflösung von Schwefelcyankalium mit basisch essigsäurem Bleioxid; gelblichweißes, im Wasser unlösliches, kristallinisches Pulver.

Schwefelcyankupfer, Kupfersulfocyanür, $2\text{CyS} + \text{Cu}_2$. **Darstellung:** Einer Mischung einer Auflösung von schwefelsäurem Kupferoxid mit Schwefelcyankalium wird eine Auflösung von schwefelsäurem Eisenoxidul zugesetzt. **Eigenschaften:** Weißer, körniger, im Wasser unlöslicher Niederschlag.

Schwefelcyansilber. **Darstellung:** Durch Fällung von neutralem salpetersäurem Silberoxid mit Schwefelcyankalium. Weißer, käsiger, im Wasser unlöslicher Niederschlag; löst sich in Ammoniak und kristallisirt daraus in glänzend weißen Schuppen.

Zersetzungsprodukte des Cyans und seiner Verbindungen.

Cyan und Wasser.

Eine Auflösung von Cyan im Wasser färbt sich im Lichte schnell, im Dunkeln nach längerer Zeit, braun; es schlagen sich braune Flocken nieder; die Flüssigkeit enthält Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak, Harnstoff und klee saures Ammoniak (*Wöhler*) aufgelöst; nach der Analyse von *Pelouze* und *Richardson* läßt sich die Zusammensetzung der braunen Materie durch $2\text{N}_2\text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ausdrücken, was einer Verbindung von 2 At. Cyan mit 1 At. Wasser entspricht; sie löst sich in Alkaliën und Essigsäure mit Leichtigkeit und bildet mit den schweren Metalloxiden unlösliche Verbindungen. Beim Glühen hinterläßt sie Paracyan. Die verschiedenen Produkte, die bei Zersetzung des Cyans mit Wasser gebildet werden, sind unstreitig Bildungen von verschiedenen Zersetzungsweisen. 2 At. Cyan und 3 At. Wasser enthalten die Elemente von klee saurem Ammoniak, 4 At. Cyan und 1 At. Wasser die Elemente von 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure. Harnstoff entsteht durch Verbindung der Cyansäure mit Ammoniak; Kohlensäure und Ammoniak durch Zersetzung der Cyansäure mit 3 At. Wasser.

Cyan und Ammoniak.

Leitet man Cyangas in wäsriges Ammoniak, so geht eine ähnliche Zersetzung vor wie mit Wasser, obwohl in einer viel kürzern Zeit; es scheidet sich eine braune Materie in Menge ab, welche eine gewisse Menge Ammoniak in chemischer Verbindung enthält; die auflöslichen Produkte sind die nämlichen. Nach *Johnston* läßt sich die Zusammensetzung dieses

braunen Körpers durch die Formel $C_6 N_8 H_{12} O_4$ oder durch $C_6 N_6 O + N_2 H_6 + H_6 O_3$ ausdrücken, mithin als eine wasserhaltige Ammoniakverbindung einer Säure, die dreimal so viel Cyan enthält als die Cyansäure und als die erste Oxidationsstufe des Radikals der Cyanursäure.

Durch Glühen dieses braunen Niederschlags erhält man Paracyan, Wasser und kohlen-saures Ammoniak. Diese Zersetzung erklärt sich leicht, wenn man erwägt, daß dieses Produkt als eine Verbindung von Cyan ($C_4 N_4$) mit Ammoniak und Cyansäure sich betrachten läßt, von welchen die letztere durch ihre Zersetzung mit 3 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure und 1 Aeq. Ammoniak liefern kann.

Paracyan. Formel: $(C_2 N_2) (C_4 N_4)$.

Entdeckt von *Johnston*. *Darstellung*: Durch Glühen der durch die Zersetzung des Cyans mit Wasser und Ammoniak gebildeten braunen Niederschläge; bleibt in geringer Quantität nach der Zersetzung des Cyanquecksilbers durch Wärme in der Retorte zurück.

Eigenschaften. Dunkelbraunes, im Wasser unlösliches Pulver, giebt beim Glühen mit Kupferoxid Stickgas und Kohlensäure im Volumenverhältniß wie 1 : 2, löst sich in concentrirter Schwefelsäure, unter Zersetzung löslich in Salpetersäure; die letztere Auflösung wird mit Wasser trübe und läßt ein gelbes Pulver fallen, *Paracyansäure (Johnston)*, deren Eigenschaften und Zusammensetzung ein genaueres Studium erwarten.

Zersetzungsprodukte des Schwefelcyans.

Mellon. Formel: $C_6 N_8$.

6 At. Kohlenstoff	=	458,61
8 At. Stickstoff	=	708,16
<hr/>		
1 At. Mellon	=	1166,77

Zusammengesetztes Radikal. Entdeckt von *J. L.*

Bildung. Wenn man trocknes Schwefelcyan in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, so zerlegt es sich in Schwefelkohlenstoff, in Schwefel und in Mellon. 4 At. Schwefelcyan ($C_8 N_8 S_8$) liefern 4 At. Schwefel (S_4), 2 At. Schwefelkohlenstoff ($C_2 S_4$) und 1 At. Mellon ($C_6 N_8$). Diese Materie bleibt ebenfalls bei der trocknen Zerlegung des Schwefelcyankaliums in Chlorgas, gemengt mit Chlorkalium, im Rückstande. Ferner beim Glühen von Melam, Ammelin und Ammelid.

Eigenschaften. Citrongelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnter Salz- und Schwefelsäure, löslich unter Zersetzung in Salpetersäure und ätzenden fixen Alkalien; zerlegt sich in starker Glühhitze in Cyangas (3 Vol.) und Stickgas (1 Vol.), verbindet sich direkt mit Kalium unter Feuererscheinung zu Mellonkalium; mit Wasserstoff zu Mellonwasserstoffsäure; zerlegt, mit Iod-, Brom- und Schwefelcyan-Kalium geschmolzen, diese Verbindungen unter Austreibung des Iods, Broms und Schwefelcyans; Verbindungen dieses Radikals mit andern Metalloiden sind nicht bekannt.

Mellonwasserstoffsäure.

1 At. Mellon	=	1166,77
1 Aeq. Wasserstoff	=	12,48
<hr/>		
1 At. Mellonwasserstoffsäure	=	1179,25

Entdeckt von *L. Gmelin*. Formel $C_6 N_8 + H_2$. *Darstellung*: Mellonkalium wird in kochendem Wasser gelöst und mit Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure vermischt. *Eigenschaften*: Schmutzig weißer, gelatinöser Niederschlag, zu einem gelblichen Pulver, *Mellonwasserstoffsäure-Hydrat*, austrocknend, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; von schwach saurer Reaction; unzersetzbar durch Salz- und Salpeter-Säure.

Mellonwasserstoffsäure und Metalloide.

Die Mellonwasserstoffsäure zerlegt sich mit den Metalloxiden zu Mellonmetallen und Wasser; sie zersetzt auf nassem und trockenem Wege die kohlen-sauren Salze, beim Schmelzen die Iod- und Brommetalle. Die Verbindungen der Mellonwasserstoffsäure mit den alkalischen Erden und Metalloxiden sind im Wasser unlöslich.

Mellonkalium. Formel: $C_6 N_8 + K$.

1 At. Mellon = 1166,77

1 At. Kalium = 489,92

1 At. Mellonkalium = 1656,69

Darstellung. Schwefelcyankalium wird in einer Porcellanschale in glühenden Flufs gebracht, und so lange Mellon hineingetragen, als man noch eine Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel bemerkt. Man erhält eine braune, undurchsichtige, glasartige Masse, welche in heissem Wasser gelöst nach dem Erkalten wasserhaltige Kristalle von Mellonkalium liefert. Es kann ferner durch Zusammenschmelzen von 5 Th. Antimonchlorür (Spiesglanzbutter) und 8 Th. Schwefelcyankalium dargestellt werden, wenn die nach der Entwicklung des Schwefelkohlenstoffs und Schwefels zurückbleibende, geschmolzene Masse mit kochendem Wasser ausgezogen wird. Bildet sich ferner als Nebenprodukt bei der Darstellung des Schwefelcyankaliums; ist in der Auflösung in geringer, in dem Rückstande in großer Menge enthalten und kann durch kochendes Wasser aus letzterem ausgezogen werden.

Eigenschaften. Aus Wasser kristallisirt das Mellonkalium in farblosen, feinen, zu dicken Flocken vereinigten Nadeln; eine concentrirte Auflösung gerinnt zu einem weichen, weissen Brei; in kaltem Wasser schwerlöslich, die Auflösung ist geschmacklos; enthält Kristallwasser, was es in höherer Temperatur verliert; es schmilzt alsdann ohne Gewichtsverlust zu einem klaren, gelblichen Glase. — Die Auflösung des Mellonkaliums fällt alle Erd- und Metall-Salze.

Erklärung der Bildung des Mellonkaliums. Wenn Schwefelcyankalium mit Mellon zusammengeschmolzen wird, so wird Schwefelcyan ausgetrieben, was in der hohen Temperatur für sich wieder in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt. Beim Zusammenschmelzen von 1 At. Antimonchlorür mit 4 At. Schwefelcyankalium entstehen 3 At. Chlorkalium, $3 Cl_2 K$, 1 At. Antimonsulfür, $Sb_2 S_3$, 2 At. Schwefelkohlenstoff, $2 CS_2$, 1 At. Mellonkalium, $C_6 N_8 K$, und 1 At. freier Schwefel. Beim Schmelzen von Ferrocyankalium mit Schwefel entsteht Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen im Minimo; von letzterem zerlegen sich 4 At. in 4 At. Schwefeleisen, $4 FeS$, 2 At. Schwefelkohlenstoff, $2 CS_2$, und in 1 At. Mellon, welches von seiner Seite 1 At. Schwefelcyankalium zerlegt in Mellonkalium und freies Schwefelcyan, was in dem Moment seiner Bildung in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt.

*Zersetzungsprodukte des Mellons.**Cyanilsäure.*

Beim anhaltenden Kochen von Mellon mit verdünnter Salpetersäure löst es sich unter Gasentwicklung auf, die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen farblose, wasserfreie, octaedrische Kristalle, welche beim Wiederauflösen in heissem Wasser perlmutterglänzende, weiche Blätter von wasserhaltiger Cyanilsäure liefern. Diese Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die kristallisirte Cyanursäure, enthält, wie diese, 4 At. Kristallwasser, was sie bei 100° verliert, indem sie undurchsichtig wird und zu einem weissen Pulver zerfällt. Sie verwandelt sich bei der trocknen

Destillation in Cyansäurehydrat, beim Auflösen in Schwefelsäure und Kalilauge in Cyanursäure. Diese Säure ist sehr wenig untersucht. Ihre Bildung läßt sich einigermaßen erklären, wenn man annimmt, daß 1 Atom Mellon mit den Elementen von 3 At. Wasser zur Entstehung von 1 Atom Cyanilsäure und 1 Aeq. Ammoniak, welches letztere man in der That mit der Salpetersäure vereinigt findet, Veranlassung geben können; hiernach wäre die Bildung derselben aber nicht ausschließlichs abhängig von der Anwendung der Salpetersäure.

Mellon und Kali.

Beim Kochen von Mellon mit Kali löst es sich unter Ammoniakentwicklung auf, die Flüssigkeit giebt, abgedampft, ein in langen Nadeln kristallisirendes, sehr lösliches Kalisalz. Wird die warme Auflösung mit Essigsäure vermischt, so schlägt sich eine Kaliverbindung in glänzenden Schuppen nieder. Durch Auflösung der letzteren in Salpetersäure erhält man eine in glänzenden, durchsichtigen Nadeln kristallisirende kalifreie Substanz, welche Silbersalze weiß niederschlägt; dieser Niederschlag enthält 58,8 p. c. Silber und ist in verdünnter Salpetersäure nicht löslich.

Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure.

Zersetzungsprodukt der Schwefelcyanwasserstoffsäure. Wenn man Schwefelcyankalium in einem Strom trockner Chlorwasserstoffsäure schmilzt, so scheidet sich Schwefelcyanwasserstoffsäure ab, die sich aber sogleich zerlegt in Schwefelkohlenstoff, Blausäure und einen gelben im Wasser unlöslichen Körper. Geschieht diese Zersetzung in einer Retorte, so findet man den Hals der Retorte mit dieser gelben festen oder rothen Materie in großer Menge bekleidet, die in heißem Weingeist löslich ist und sich daraus beim Erkalten in Gestalt einer blafgelben, kristallinischen, im Wasser wenig löslichen Masse wieder absetzt. Die Zusammensetzung dieser Substanz läßt sich durch die Formel $Cy_2S_3 + H_2$ ausdrücken, wonach sie 1 At. Schwefel mehr enthält als die Schwefelcyanwasserstoffsäure; sie löst sich in Alkalien leicht und bildet mit den übrigen Metalloxyden eigenthümliche, meistens unlösliche, Verbindungen. *Woskresensky.*

Melam. Formel: $C_{12}N_{22}H_{18}$.

12 At. Kohlenstoff	=	917,220
22 At. Stickstoff	=	1947,040
18 At. Wasserstoff	=	112,315
<hr/>		
1 At. Melam	=	2976,575

Entdeckt von J. L. — Zersetzungsprodukt des Schwefelcyanammoniums.

Wenn Schwefelcyanammonium oder ein Gemenge von 1 Th. Schwefelcyankalium mit 2 Th. Salmiak bis zum Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums erhitzt werden, so zerlegt sich das Schwefelcyanammonium in drei flüchtige und in ein festes Produkt. Die ersteren sind Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, das letztere ist *Melam*; es bleibt mit Chlorkalium gemengt in dem Destillirgefäß und kann durch Waschen mit Wasser davon getrennt werden.

Eigenschaften. Weißgrauer, nicht kristallinischer, im Wasser, Weingeist und Aether unlöslicher Körper; wird von heißer Kalilauge aufgelöst, ein Theil davon wird hierbei zersetzt, ein anderer schlägt sich daraus beim Erkalten unverändert nieder; löst sich in heißer concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure; Weingeist und Wasser fallen aus dieser Auflösung Ammelid. Wird die Auflösung in diesen concentrirten Säuren nach dem Vermischen mit Wasser mehrere Stunden gekocht, so verwandelt sich das Melam gänzlich in Cyanursäure und Ammoniak. 1 Atom Melam und 12 At. Wasser enthalten die Elemente von 2 At. Cyanursäure und

10 At. Ammoniak. Löst sich in Salzsäure, verdünnter Salpetersäure und Kali unter Bildung von Ammelin und Melamin; schmilzt mit Kalihydrat unter Ammoniakentwicklung zu cyansaurem Kali, mit Kalium zu Mellonkalium zusammen. Beim Erhitzen für sich zerlegt es sich in Mellon und in Ammoniak.

Erklärung. 8 At. Schwefelcyanammonium zerfallen beim Erhitzen in 1 At. Melam, 10 At. Ammoniak, 4 At. Schwefelkohlenstoff, 8 At. Schwefelwasserstoff. — 1 At. Melam mit 6 At. Kalihydrat zusammengeschmolzen giebt, unter Hinzutreten der Elemente von 6 At. Wasser, 6 At. cyansaures Kali und 10 At. Ammoniak. Beim anhaltenden Erwärmen des Melams mit Kalilauge zerlegt es sich, unter Hinzutreten der Elemente von 2 At. Wasser, in 1 At. Melamin und 1 At. Ammelin. Bei seiner Verwandlung in Ammelid treten die Elemente von 6 At. Wasser zu 1 At. Melam, es entstehen 1 At. Ammelid und 4 At. Ammoniak.

Melamin. Formel: $C_6 N_{12} H_{12}$.

6 At. Kohlenstoff	==	458,610
12 At. Stickstoff	==	1062,240
12 At. Wasserstoff	==	74,877
<hr/>		
1 At. Melamin	==	1595,727

Salzbase. — *Zersetzungsprodukt des Melams durch Alkalien und verdünnte Säuren.* Entdeckt von J. L. — *Darstellung.* Der Rückstand von der Destillation von 1 \mathcal{B} Schwefelcyankalium mit 2 \mathcal{B} Salmiak (rohes Melam) wird nach der Entfernung des Chlorkaliums mit einer Auflösung von 1 Th. Kalihydrat in 20 Th. Wasser so lange gekocht, bis das Alles aufgelöst und die trübe Flüssigkeit klar geworden ist; man dampft sie nun gelinde ab, bis das sich in der Flüssigkeit glänzende Kristallblättchen bilden, und läßt sie nun erkalten, wo sich alles Melamin abscheidet; man reinigt es durch neue Kristallisationen.

Eigenschaften. Ziemlich große, farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, wasserfreie Octaeder mit rhombischer Basis, in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht, wiewohl langsam, löslich; unveränderlich an der Luft, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Auflösung ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von schwach bitterlichem Geschmack. In der Wärme schmilzt es und sublimirt zum größten Theil unverändert, ein kleiner Theil zersetzt sich hierbei in Mellon und Ammoniak. Zersetzbar in der Wärme von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, in Ammoniak und Ammelid oder Ammelin; mit Kalihydrat geschmolzen treten die Elemente von 3 At. Wasser zu seinen Bestandtheilen, es werden 6 At. Ammoniak gebildet, die sich entwickeln, und es bleiben 3 At. cyansaures Kali.

Melamin und Säuren.

Melaminsalze. Das Melamin verbindet sich mit verdünnten Säuren zu kristallisirbaren Salzen, welche, mit Ausnahme der Doppelsalze, sauer reagiren. *Salpetersaures, phosphorsaures und oxalsaures Melamin* sind schwerer löslich als das Melamin selbst; *essigsäures* und *ameisensäures Melamin* sind leicht löslich; aus den Bittererdesalzen wird in der Wärme *Melamin* niedergeschlagen, indem sich ein Doppelsalz bildet; dasselbe geschieht mit allen Salzen, deren Basis ein schweres Metalloxyd ist.

Das Melamin verbindet sich direkt mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren; alle Melaminsalze, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, enthalten, wie die correspondirenden Ammoniaksalze, 1 Atom Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können; es bildet basische Doppelsalze, worin dieses Atom Wasser ersetzt ist durch 1 Aeq. Metalloxyd.

Ammelin. Formel: $C_6 N_{10} H_{10} O_2$.

6 At. Kohlenstoff	=	458,610
12 At. Stickstoff	=	1062,240
12 At. Wasserstoff	=	74,877
<hr/>		
1 At. Ammelin	=	1595,727

Salzbase. Entdeckt von J. L. *Zersetzungsprodukt des Melams und Melamins durch Säuren und Alkalien.* — *Darstellung.* Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich bei der Zersetzung des Melams durch Kalilauge das Melamin abgesetzt hat, enthält Ammelin in Kali gelöst; man neutralisirt sie mit Essigsäure, wodurch es vollständig gefällt wird. Der erhaltene gelatinöse, weisse Niederschlag wird nach dem Auswaschen feucht in verdünnte Salpetersäure getragen, so lange er sich noch darin auflöst; diese Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Kristalle von reinem salpetersaurem Ammelin, welche aufs neue in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und durch kohlen-saures Ammoniak gefällt werden. Der Niederschlag von reinem Ammelin wird ausgewaschen und getrocknet. Man kann diesen Körper ebenfalls gewinnen, wenn man Melam in verdünnter Salzsäure kochend löst, die Flüssigkeit abdampft, wo salzsaures Ammelin und Melamin kristallisiren, die erhaltenen Kristalle in reinem Wasser löst, zum Sieden erhitzt, und mit Aetzammoniak fällt. Die von dem Niederschlage ablaufende Flüssigkeit, sowie das Waschwasser, enthalten Melamin, was man durch Abdampfen als salzsaures Salz gewinnt.

Eigenschaften. Blendend weisser Niederschlag, der aus sehr feinen, seidenglänzenden Nadeln besteht; unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in ätzenden Alkalien; liefert beim trocknen Erhitzen für sich ein kristallinisches Sublimat und Ammoniak, und hinterläßt reines Mellon; ist in Säuren löslich und bildet damit kristallisirbare Salze; beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren, oder bei seiner Auflösung in concentrirter Schwefelsäure, zerlegt es sich beim Hinzutreten von 1 At. Wasser in Ammoniak und Ammelid. Mit Kalihydrat geschmolzen wird es, indem die Elemente von 1 At. Wasser hinzutreten, in Ammoniak und cyansaures Kali verwandelt.

Ammelin und Säuren.

Das Ammelin ist eine schwache Salzbasis; es vereinigt sich nur mit starken Säuren, nicht mit organischen, zu kristallisirbaren, sauer reagirenden Salzen, welche zum Theil schon durch Wasser, unter Zurücklassung von Ammelin, zersetzt werden; wird eine Auflösung von salpetersaurem Ammelin mit den Salzen vieler schweren Metalloxyde zusammengemischt, so entstehen kristallinische Niederschläge, welche basische Doppelsalze sind, die 1 At. Säure, 1 At. Ammelin und 1 At. Metalloxyd enthalten. Die Ammelinsalze, welche durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, enthalten, wie die Ammoniaksalze, 1 At. Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können; die Doppelsalze sind wasserfrei.

Salpetersaures Ammelin kristallisirt in großen, breiten Blättern, oder in langen quadratischen Säulen; für sich erhitzt schmilzt es und hinterläßt Ammelid; es entwickelt sich hierbei Salpetersäure und die Zersetzungsprodukte des salpetersauren Ammoniaks.

Ammelid. Formel: $C_{12} N_{18} H_{18} O_6$.

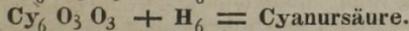
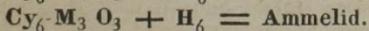
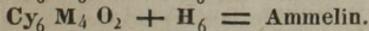
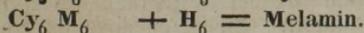
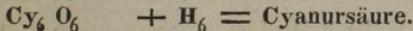
12 At. Kohlenstoff	=	917,220
18 At. Stickstoff	=	1593,360
18 At. Wasserstoff	=	112,315
6 At. Sauerstoff	=	600,000
<hr/>		
1 At. Ammelid	=	3222,895

Entdeckt von J. L. Zersetzungsprodukt des Melams, Melamins, Ammelins durch concentrirte Säuren. Man löst Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure, vermischt die Auflösung mit Weingeist und wäscht den gebildeten Niederschlag mit kaltem Wasser bis zur Entfernung aller Säure. Kann durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung mit kohlensaurem Ammoniak weiter gereinigt werden.

Eigenschaften. Weißes, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver; löslich in Alkalien und starken Säuren, bildet mit Salpetersäure eine kristallinische Verbindung, welche durch Wasser zerlegt wird; anhaltend gekocht mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure zerlegt es sich vollständig in Cyanursäure und Ammoniak.

Theorie über die Zusammensetzung des Melamins, Ammelins und Ammelids.

Man hat durch folgende Darstellung versucht, sich Rechenschaft über die basischen Eigenschaften des Melamins, Ammelins und über ihren Zusammenhang mit Ammelid und Cyanursäure zu geben. Wenn man nemlich voraussetzt, daß diese Materien dasselbe Radikal, wie die Cyanursäure, und eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, welche wir mit M bezeichnen wollen, enthalten, welche letztere gleiche Atome beider Elemente enthält, so nehmen sie folgende Form an:



Die Cyanursäure ist, wie man bemerkt, der Anfangs- und End-Punkt der Reihe; in dem Melamin sind die 6 Atome Sauerstoff der Cyanursäure durch 6 M ($\text{N}_6 \text{H}_6$), in dem Ammelin 4 At. Sauerstoff durch 4 M vertreten, beide sind Salzbasen; das Ammelid besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, in diesem ist die Hälfte des Sauerstoffs der Cyanursäure durch 3 M vertreten, durch eine weitere Ersetzung von allem M entsteht daraus wieder Cyanursäure. Die basischen Eigenschaften dieser Körper nehmen ab mit der Quantität Sauerstoff, welche in ihr Radikal aufgenommen wird. Die Cyanursäure läßt sich mit der Phosphorsäure, das Melamin mit dem Phosphorwasserstoff oder dem Ammoniak vergleichen; wie das Ammoniak, verbindet es sich mit den Wasserstoffsäuren direkt und ohne Intervention des Wassers, und mit den Sauerstoffsäuren, indem 1 At. Wasser hinzutritt, welches darin in derselben Form enthalten seyn muß, wie in den Ammoniaksalzen.

Weitere Verbindungen des Cyans.

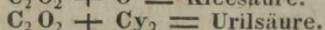
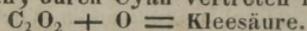
Cyan und Schwefelwasserstoff. Man kennt zwei Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoffsäure; beide bilden sich nicht, wenn die Gase trocken gemischt werden, sie verbinden sich aber mit einander bei Gegenwart von Wasser. Die eine, von Gay-Lussac entdeckt, erhält man, wenn 1 Vol. Cyangas mit 1,5 Vol. Schwefelwasserstoffgas, bei Gegenwart von wenig Wasser, mit einander zusammengebracht werden; beide Gase werden von dem Wasser aufgenommen, und man erhält durch Verdampfen daraus gelbe lange Nadeln, deren wässrige Auflösung Bleisalze nicht fällt; die andere ist von Wöhler entdeckt worden. Formel: $\text{Cy}_6 \text{S}_6 + \text{H}_{12} + \text{aq.}$ — *Darstellung:* In eine gesättigte Auflösung von Cyangas in Alkohol leitet man Schwefelwasserstoffsäure, worauf sich die Flüssigkeit gelb färbt und bei künstlicher Abkühlung lebhaft orangerothe Kristalle einer Verbindung von Cyan und Schwefelwasserstoffsäure absetzt. *Eigenschaften:* Unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol und daraus unverändert kristallisierbar; löslich

in der Kälte in Alkalien und daraus durch Säuren wieder fällbar; beim Erwärmen damit entsteht ein Gemenge von einem Schwefelmetall und einem Schwefelcyanür; mit Silber-, Blei- und Kupfer-Salzen giebt seine Auflösung Niederschläge, von denen der erstere bei gelindem Erwärmen in Schwefelsilber und freies Cyangas zerfällt.

Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff. $Cy_2S_3H_4$. Entdeckt von Zeise. — *Darstellung:* 1 Vol. wasserfreier Alkohol wird bei 10° mit Ammoniakgas gesättigt, sodann mit einer Auflösung von 0,16 Vol. Schwefelkohlenstoff in 0,4 Vol. Alkohol in einer Flasche vermischt, welche, wohlverschlossen und völlig damit angefüllt, bei 15° stehen gelassen wird. Es bilden sich hierbei zwei Produkte, wovon das eine eine Verbindung von Ammoniak mit einer Säure ist, welche aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff besteht; dieses Ammoniaksalz setzt sich nach einigen Stunden kristallinisch ab, die rückbleibende Flüssigkeit enthält sodann ein anderes Ammoniaksalz, dessen Säure als eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff betrachtet werden kann. Bei starker Abkühlung schlägt sich dieses Salz kristallinisch nieder, durch Zersetzung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure erhält man daraus einen ölartigen Körper, welcher die Säure dieses Ammoniaksalzes ist; sie wird schnell von Wasser zerlegt.

Hypothetische Verbindungen des Cyans mit Kohlenoxid.

Unter diesen Verbindungen werden in dem Folgenden die *Harnsäure* und ihre *Zersetzungsprodukte* abgehandelt. Ihrem chemischen Verhalten nach treten diese Materien aus der Reihe der bekannten heraus, und ein theoretisches Verständniß ihrer Bildung läßt sich nicht anders als unter gewissen hypothetischen Voraussetzungen entwickeln, von denen die Annahme, daß sie Cyan und Kohlenoxid enthalten, aus ihrer Analyse hervorgegangen ist. Zu dieser Gruppe von Verbindungen gehören *Uril*, *Harnsäure*, *Alloxan*, *Alloxantin* und *Uramil*. Das *Uril* oder *Urilsäure* ist eine hypothetische Verbindung von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, nach der Formel $C_8N_4O_4$, die man sich als eine Zusammensetzung von Kohlenoxid mit Cyan denken kann, $Cy_4 + 4CO$, oder als Kleesäure, in welcher der Sauerstoff, den das Radikal Kohlenoxid aufnimmt um sie zu bilden, durch Cyan vertreten ist.



Bezeichnen wir die Urilsäure mit Ul, so sind die hypothetischen Verbindungen

	abgeleitete Formel	empirische Formel
$2Ul + 1 \text{ Aeq. Harnstoff}$	$= \text{Harnsäure}$	$= C_{10}N_8H_8O_6$
$2Ul + O_2 + 4aq$	$= \text{Alloxan}$	$= C_8N_4H_8O_{10}$
$2Ul + O + 5aq$	$= \text{Alloxantin}$	$= C_8N_4H_{10}O_{10}$
$2Ul + N_2H_6 + 2aq$	$= \text{Uramil}$	$= C_8N_6H_{10}O_6$

Harnsäure. (*Acidum uricum.*) Formel: $C_{10}N_8H_8O_6$.

10 At. Kohlenstoff	$=$	764,350
8 At. Stickstoff	$=$	708,160
8 At. Wasserstoff	$=$	49,918
6 At. Sauerstoff	$=$	600,000
<hr/>		
1 At. Harnsäure	$=$	2122,428

Entdeckt von Scheele. In den Schlangensexcrementen zuerst gefunden von *Vauquelin*, in den Excrementen der Seidenwürmer von *Brugnatelli*, in den Canthariden von *Robiquet*. Secretionsprodukt der fleischfressenden Thiere, Vögel und mancher Insekten; schlägt sich nach dem Erkalten des Urins des Menschen als gelblich oder bräunlich gefärbtes Pulver, gewöhnlich in Verbindung mit Ammoniak, nieder; die steinartigen Concretionen in den Gelenken Gichtkranker enthalten Harnsäure in Verbin-

dung mit Natron oder Ammoniak; die meisten steinartigen Absätze in der Harnblase des Menschen bildend. Der breiförmige Urin der Schlangen und Vögel besteht ebenfalls zum größten Theil aus harnsaurem Ammoniak. Der *Guano* (die Ueberreste der verfaulten Excremente von Schwimmvögeln, welche die Oberfläche mehrerer kleinen Inseln in der Südsee bedecken und als Düngemittel benutzt werden) besteht größtentheils aus harnsaurem Ammoniak.

Darstellung. Harnsteine, oder die weissen, kreideartigen Schlangensexcremente, werden feingepulvert in kaustischer Kalilauge kochend gelöst, die Auflösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure vermischt, der Niederschlag $\frac{1}{4}$ Stunde damit gekocht und ausgewaschen. Vollkommen rein erhält man sie durch Zersetzung einer siedend gesättigten Auflösung von harnsaurem Kali mit Salzsäure.

Eigenschaften. Blendend weisse, feine, seidenglänzende Schuppen, geruch- und geschmacklos, schwerer wie Wasser, sehr schwerlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser; die Auflösung röthet schwach blaue Pflanzenfarben. Löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus wieder fällbar durch Wasser; in concentrirter Salzsäure etwas löslicher wie in reinem Wasser. Bei der trocknen Destillation erhält man die Zersetzungsprodukte des Harnstoffs, nemlich Harnstoff, Cyansäure und unlösliche Cyanursäure (Cyamelid), ferner Blausäure, etwas kohlen-saures Ammoniak und im Rückstand eine, an Stickstoff reiche, braune, kohlige Materie. Bei dieser Zersetzung vereinigen sich Cyansäurehydrat und Ammoniak im Retortenhalse zu Harnstoff, das Cyamelid giebt in Kali gelöst cyanursaures Kali. Löslich in verdünnter Salpetersäure unter Kohlen-säure- und Stickgas-Entwickelung. Das freiwerdende Gas enthält gleiche Volumina von jedem. Die Auflösung enthält Alloxan, Alloxantin, Harnstoff, Parabansäure, Ammoniak, sie wird abgedampft und mit Ammoniak übersättigt purpurroth (Erkennungsmittel der Harnsäure). Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen erhält man kohlen-saures, cyansaures Kali, und Cyankalium im Rückstande, mit Bleihyperoxid und Wasser gekocht zerlegt sie sich in Allantoin und Kleesäure unter Abscheidung von Harnstoff. Löst sich nicht im Aether und Weingeist. — Bildet mit Schwefelsäure eine kristallinische Verbindung. (*Fritsche.*)

Harnsäure und Metalloxyde.

Die Harnsäure scheint sich mit den Metalloxyden zu verbinden ohne wie die andern Säuren 1 Aeq. Wasser abzugeben, sie bildet mit den fixen Alkalien und alkalischen Erden in kaltem Wasser schwer-, in heissem leichter lösliche Salze; die Löslichkeit wird bei diesen vermehrt durch einen Ueberschuss des Alkali's, mit Ammoniak und den übrigen Metalloxyden bildet sie in Wasser unlösliche, meistens weisse, Verbindungen. Alle harnsauren Salze werden durch Säuren, selbst durch Essigsäure, zersetzt, die Harnsäure scheidet sich hierbei, anfänglich in Gestalt einer gallertartigen Masse, ab, die sehr bald sich in feine glänzende Blättchen verwandelt.

Harnsaurer Kali. Unreine Harnsäure (Excremente von Schlangen etc.) wird kochend in verdünnter Kalilauge aufgelöst, die Flüssigkeit von den unaufgelösten Theilen durch Filtriren getrennt und abgedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das harnsaure Kali in Form eines blendend weissen kristallinischen Breies ab, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen stellt dieses Salz ein seidenglänzendes Pulver dar, was aus sehr feinen Nadeln besteht; sehr schwerlöslich in kaltem Wasser, von kaum bemerkbar alkalischer Reaction. Harnsäure löst sich in kohlen-saurem Kali leichter wie in reinem Wasser, das kohlen-saure Kali zur Hälfte zersetzend. Besteht aus gleichen Atomgewichten Harnsäure und Kali.

Harnsaurer Natron. Die Harnsäure verhält sich gegen reines und kohlen-saures Natron wie gegen Kali; dieses Salz bildet sich ebenfalls durch Kochen von Harnsäure mit boraxsaurem Natron; macht den Hauptbestandtheil der Gichtknoten aus. (*Wollaston.*)

Allantoin. Formel: $C_4H_6N_4O_3$ oder $Cy_4 + 3aq.$

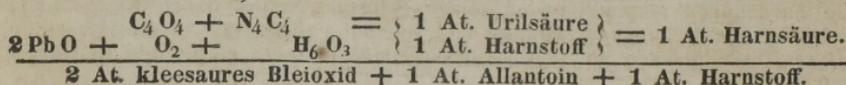
4 At. Kohlenstoff	=	305,74
6 At. Wasserstoff	=	37,44
4 At. Stickstoff	=	354,08
3 At. Sauerstoff	=	300,00
<hr/>		
1 At. Allantoin	=	997,26

Synon. Allantoisäure. — Ist fertig gebildet in der Allantoischen Flüssigkeit der Kuh enthalten (*Vauquetin* und *Buniva*), entsteht aus Harnsäure, wenn sie mit Bleihyperoxid und Wasser gekocht wird. (*Wöhler* und *J. L.*)

Darstellung. Man bringt 1 Theil Harnsäure mit 2 Th. Wasser zum Sieden, und setzt solange frisch bereitetes und wohlausgewaschenes Bleihyperoxid hinzu, so lange als dieses beim Kochen seine Farbe ändert. Die heisse Flüssigkeit filtrirt man ab und dampft so weit ein, bis sich auf ihrer Oberfläche Kristalle bilden. Die nach dem völligen Erkalten sich bildenden Kristalle werden durch neue Kristallisationen gereinigt. Oder die Allantoische Flüssigkeit der Kuh dampft man bei gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{4}$ ein und reinigt die nach dem Erkalten und langem Stehen sich bildenden Kristalle durch Thierkohle.

Eigenschaften. Wasserhelle, glasglänzende, farblose, klare, prismatische Kristalle mit rhomboedrischer Grundform; geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; löst sich in 160 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser; löslich in Salpetersäure, beim Kochen damit wird es zersetzt, ohne Entwicklung von salpetriger Säure. Seiner Zusammensetzung nach enthält es die Bestandtheile von wasserfreiem kleesaurem Ammoniak, minus 3 At. Wasser; dies erklärt seine Zersetzung mit Alkalien, mit welchen gekocht es zerfällt in kleesaures Alkali und in Ammoniak. Mit concentrirter Schwefelsäure schwach erhitzt, zerlegt es sich in Kohlenoxid, Kohlensäure und schwefelsaures Ammoniak; rasch und schnell damit erwärmt schwärzt es die Säure. Löslich in der Wärme in kohlen-sauren und ätzenden Alkalien und daraus unverändert kristallisirend. Eine Auflösung von Allantoin in heissem Wasser, der man etwas Ammoniak hinzugefügt hat, bringt in salpetersaurem Silberoxid einen weissen Niederschlag hervor, welcher 43,54 Silberoxid enthält und nach der Formel $C_8N_8H_{10}O_5 + AgO$ zusammengesetzt ist, demnach 2 At. Allantoin $C_8N_8H_{12}O_6 - 1$ At. $H_2O + 1$ At. Silberoxid.

Bildung. Bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleihyperoxid treten 2 Atome Sauerstoff von 2 At. dieses Oxids und 3 At. Wasser zu den Bestandtheilen der Urilsäure, wodurch sie sich zersetzt in 2 At. Kleesäure und 1 At. Allantoin, unter Freiwerden des Harnstoffs.



Alloxan. Formel: $C_8N_4H_8O_{10}$.

8 At. Kohlenstoff	=	611,480
4 At. Stickstoff	=	354,080
8 At. Wasserstoff	=	49,918
10 At. Sauerstoff	=	1000,000
<hr/>		
1 At. Alloxan	=	2015,478

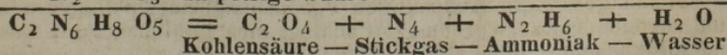
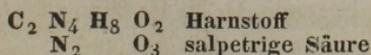
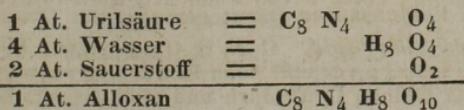
Zersetzungsprodukt der Harnsäure. *Synon.* Erythrische Säure von *Brunatelli*. Aufs neue entdeckt von *Wöhler* und *J. L.*

Darstellung. Man trägt nach und nach trockne Harnsäure (1 Th.) in (4 Th.) Salpetersäure von 1,41 bis 1,5 sp. Gew., worin sie sich unter Wärmeentwicklung und Aufbrausen löst (starke Erhitzung muß so-

viel als möglich durch Abkühlung und langsames Eintragen der Harnsäure vermieden werden). Es bilden sich sogleich in der Mischung weisse, glänzende, körnige Kristalle, zu denen nach und nach die ganze Flüssigkeit erstarrt. Den erhaltenen Brei bringt man zuerst auf einen Glastrichter, und nach dem Abfließen der Flüssigkeit auf einen trocknen, porösen Ziegelstein, wo man ihn vollkommen trocken werden läßt. Durch Auflösung in heissem Wasser und neue Kristallisationen reinigt man die Kristalle.

Eigenschaften. Aus einer warmen, nicht ganz gesättigten Auflösung des Alloxans erhält man beim Abkühlen zollgroße, farblose, durchsichtige, diamantglänzende Kristalle, deren Form ein Rhomben-octaeder ist; die Kristalle verwittern rasch, verlieren 25 p. c. = 6 Atome Wasser und verwandeln sich bei schwachem Erwärmen unter Wasserverlust in wasserfreies Alloxan, welches die gebildeten Höhlungen großer Kristalle ausfüllt. Läßt man eine heiss gesättigte Auflösung von Alloxan in der Wärme kristallisiren, so erhält man direkt aus der Flüssigkeit wasserfreies Alloxan in schiefen geschobenen Prismen, welche als an den Enden abgestumpfte Rhomboidal-octaeder erscheinen. Es ist sehr löslich in Wasser, von ekelhaftem Geruch, die Auflösung schmeckt schwach zusammenziehend salzig, sie röthet die Pflanzenfarben und färbt die Haut purpurfarben. Mit Alkalien zusammengebracht entsteht Alloxansäure; mit Alkalien gekocht zerlegt es sich in Harnstoff und Mesoxalsäure. Mit Bleihyperoxid erwärmt, wird es zersetzt in Harnstoff und kohlen-saures Bleioxid, dem Spuren von klesauem beigemischt sind. Mit Zink und Salzsäure, mit Zinnchlorür oder mit Schwefelwasserstoff in Berührung, entsteht daraus *Alloxantin*; zerlegt sich mit freiem Ammoniak in *Mykometinsäure*, mit Salpetersäure in *Parabansäure*, mit Schwefelsäure und Salzsäure in *Alloxantin*, mit schwefeliger Säure und Ammoniak in *thionursäures Ammoniak*; mit Alloxantin und Ammoniak in *Murexid*. Mit einem Eisenoxidulsalz und Alkali zusammengebracht bildet es eine indigblaue Flüssigkeit; unverbindbar ohne Zersetzung mit Metalloxiden.

Bildung. Die Erzeugung des Alloxans und der andern Produkte, die hierbei auftreten, sind abhängig von zwei, neben einander stattfindenden, Zersetzungsweisen, nemlich von der *Verwandlung der Urilsäure in Alloxan* und von der *Zersetzung des Harnstoffs mit salpetriger Säure*. Zu einem Atom Urilsäure treten die Elemente von 4 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff aus 1 At. Salpetersäure, es wird Alloxan und salpetrige Säure gebildet; letztere zerlegt sich mit dem Ammoniak des Harnstoffs in salpetrig-saures Ammoniak und freie Cyansäure; salpetrig-saures Ammoniak zerfällt beim Erwärmen in Stickgas und Wasser; Cyansäure zerlegt sich mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak, welches letztere sich mit freier Salpetersäure verbindet.



Sehr häufig ist es der Fall, daß man bei der Auflösung des rohen Alloxans zum Behuf einer Reinigung durch Kristallisation gleichzeitig Alloxantin erhält, was sich durch kaltes Wasser sehr leicht vom Alloxan trennen läßt. (s. Alloxantin.)

Alloxansäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_4 N_2 H_2 O_4$.

4 At. Kohlenstoff	= 305,74
2 At. Stickstoff	= 177,04
2 At. Wasserstoff	= 12,48
4 At. Sauerstoff	= 400,00
<hr/>	
1 At. wasserfr. Alloxansäure	= 895,26

Entdeckt von Wöhler und J. L. *Verwandlungsprodukt des Alloxans mit Alkalien.* — *Bildung:* Beim Zusammenbringen von Alloxan und ätzenden Alkalien. *Darstellung:* Durch Zersetzung des alloxansäuren Baryts mit Schwefelsäure. *Eigenschaften:* Sehr saure Flüssigkeit, welche bei gelindem Abdampfen in concentrisch gruppirten Nadeln kristallisirt; löst Zink auf unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, schlägt für sich Silber-salze, Baryt- und Kalksalze nicht nieder. Die wasserfreie Alloxansäure enthält die Bestandtheile eines halben Atoms Alloxan minus 1 Aeq. Wasser.

Alloxansäure und Metalloxyde.

Die Alloxansäure neutralisirt die Alkalien vollkommen, zerlegt die kohlen-säuren Salze, giebt, mit Ammoniak neutralisirt, mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der beim Kochen erst gelb, sodann schwarz wird, unter lebhaftem Aufbrausen; die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte Alloxansäure bringt in Kalk-, Strontian- und Baryt-Salzen weisse gelatinöse Niederschläge hervor, die sich in vielem Wasser vollkommen, und leicht in Säuren lösen. Auflösungen von neutralem alloxansäurem Kalk, Baryt und Strontian trüben sich beim Sieden, es fällt ein Gemenge von mesoxalsäuren, kohlen-säuren und alloxansäuren Salzen dieser Basen nieder, während Harnstoff und Mesoxalsäure gebildet wird.

Alloxansäurer Baryt. Formel: $C_4 N_2 H_2 O_4$, BaO + 4aq. *Darstellung:* In eine auf 60° erwärmte Auflösung von Alloxan in Wasser gießt man Barytwasser; es entsteht bei jedem Zusatz ein weisser Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder löst; man hört mit dem Zusatz des Barytwassers auf, sobald er nicht mehr verschwindet, und läßt nun erkalten. Die von den Kristallen abge-gossene Flüssigkeit wird nach vorherge-gangenen Erwärmen mit Barytwasser auf dieselbe Weise behandelt, so lange man noch Kristalle erhält. *Eigenschaften:* Durchsichtige kurze Nadeln oder perlmutterglänzende Schuppen, die bei 100° milchweiss werden, wobei sie 3 Atome Wasser verlieren, bei 150° werden sie wasserfrei. Schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser; hinterläßt nach dem Glühen kohlen-säuren Baryt gemengt mit Cyanbarium.

Alloxansäures Silberoxyd. $C_4 N_2 H_2 O_4$ + AgO. Weiszer, in Wasser unlöslicher Niederschlag; verpufft beim Erwärmen schwach; der Rückstand giebt bei weiterem Glühen Cyansäure und metallisches Silber.

Mesoxalsäure.

Wenn gesättigte Auflösungen von alloxansäurem Baryt oder Strontian zum Sieden erhitzt werden, so schlägt sich kohlen-säurer, mesoxalsäurer und alloxansäurer Baryt oder Strontian nieder, die Flüssigkeit giebt alsdann beim Abdampfen kristallinische Rinden, welche mit Alkohol behandelt an diesen Harnstoff abgeben, während mesoxalsäurer Baryt zurückbleibt. Wird in eine kochende Auflösung von essigsäurem Bleioxyd tropfenweise eine Alloxanlösung gegossen, so entsteht ein sehr schwerer körniger Niederschlag von mesoxalsäurem Bleioxyd: während in der Flüssigkeit kein anderes Produkt als Harnstoff enthalten ist. Aus diesem Bleisalz läßt sich durch Schwefelsäure die Mesoxalsäure darstellen; sie ist in Auflösung sehr sauer, röthet die Pflanzenfarben, ist kristallisirbar, giebt bei Zusatz von

Ammoniak, wie die Alloxansäure, mit Baryt- und Kalk-Salzen Niederschläge, welche in Säuren und vielem Wasser löslich sind; sie läßt sich kochen und abdampfen, ohne Veränderung zu erfahren. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Silbersalze, mit denen sie nach der Neutralisation mit Ammoniak einen gelblichen Niederschlag giebt, der bei gelinder Erwärmung unter heftigem Aufbrausen zu Metall reducirt wird.

Das erwähnte Bleisalz gab bei der Analyse 80,4 p. c. Bleioxid, es enthält eine kleine Beimischung von einer stickstoffhaltigen Materie, wahrscheinlich cyan- oder cyanursäures Bleioxid, von dem es nicht befreit werden konnte. Die sehr wahrscheinliche Zusammensetzung des Bleisalzes wird durch die Formel $C_3O_4 + 2PbO$ ausgedrückt, wornach sich ihre Bildung aus Alloxan und Alloxansäure leicht erklären läßt.

Von 1 At. Alloxan = $C_3N_4H_8O_{10}$ trennt sich

1 At. Harnstoff = $C_2N_4H_8O_2$, so daß die Bestandtheile von 2 At.

wasserfr. Mesoxalsäure = C_6O_8 übrig bleiben.

Der oben erwähnte mesoxalsäure Baryt enthält 56 p. c. Baryt, woraus sich als wahrscheinliche Zusammensetzung die Formel $C_3O_4 + \begin{matrix} BaO \\ aq \end{matrix}$ erschließen läßt.

Mykomelinsäure.

8 At. Kohlenstoff	=	611,480
8 At. Stickstoff	=	708,160
10 At. Wasserstoff	=	62,397
5 At. Sauerstoff	=	500,000
<hr/>		
1 At. Mykomelinsäure	=	1882,037

Zersetzungsprodukt des Alloxans mit Ammoniak. Entdeckt von Wöhler und J. L. Wahrscheinliche Formel: $C_8N_8H_{10}O_5$. *Darstellung:* Alloxanlösung wird mit überschüssigem Ammoniak zum Sieden erhitzt, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuß übersättigt und einige Minuten aufgekocht. Frisch gefällt stellt die Mykomelinsäure einen gelben, galertartigen Niederschlag dar, der zu einem porösen gelben Pulver austrocknet, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; die Auflösung reagirt deutlich sauer, sie zersetzt die kohlen-sauren Alkalien, löst sich in Aetzalkalien leicht, beim Kochen damit wird sie zersetzt unter Ammoniakentwicklung; bildet mit Silberoxid eine gelbe, im Wasser unlösliche Verbindung. *Bildung:* 1 At. Alloxan zerlegt sich mit 2 Aeq. Ammoniak in 1 At. Mykomelinsäure und 5 At. Wasser.

Parabansäure.

6 At. Kohlenstoff	=	458,61
4 At. Stickstoff	=	354,08
4 At. Sauerstoff	=	400,00
2 At. Wasser	=	224,96
<hr/>		
1 At. wasserhalt. Parabansäure	=	1437,65

Zersetzungsprodukt der Harnsäure und des Alloxans mit Salpetersäure. Entdeckt von Wöhler und J. L. Formel der kristallisirten Säure $C_6N_4O_4 + 2aq$. *Darstellung:* Man erhitzt 1 Th. Harnsäure oder 1 Th. Alloxan mit 8 Theilen mälsig concentrirter Salpetersäure, dampft bis zum starken Syrup ab und läßt die Flüssigkeit ruhig stehen, wonach sich darin farblose blätterige Kristalle bilden, die man durch neue Kristallisationen reinigt. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, dünne sechsseitige Säulen, von sehr saurem, der Kleesäure sehr ähnlichen Geschmack, löst sich im Wasser leicht, verwittert weder an der Luft noch in der Wärme, schmilzt beim Erhitzen, ein Theil sublimirt ein anderer zersetzt sich unter Entwicklung von Blausäure. Die kalt mit Ammoniak neutralisirte Säure

giebt mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, welcher 70,62 p. c. Silberoxid enthält, mit Ammoniak in Auflösung erwärmt verwandelt sie sich in Oxalursäure. *Bildung*: 1 At. Harnsäure zerlegt sich beim Hinzutreten von 2 At. Wasser und 4 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure in 2 At. Kohlensäure, 1 At. Parabansäure und 1 At. Harnstoff, der mit freigeordener salpetriger Säure die früher beschriebene Zersetzung erfährt. 1 At. Alloxan zerfällt mit 2 At. Sauerstoff in 2 At. Kohlensäure, 4 At. Wasser und 1 At. Parabansäure.

Oxalursäure. Formel: $C_6 N_4 H_6 O_7 + aq.$

6 At. Kohlenstoff	=	458,61
4 At. Stickstoff	=	354,08
6 At. Wasserstoff	=	37,44
7 At. Sauerstoff	=	700,00
1 At. Wasser	=	112,48
<hr/>		
1 At. wasserhalt. Oxalursäure	=	1662,61

Zersetzungsprodukt der Parabansäure. Entdeckt von Wöhler und J. L. *Darstellung*: Eine gesättigte Auflösung von oxalursäurem Ammoniak in heissem Wasser wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt und rasch abgekühlt, wo die Oxalursäure in Gestalt eines weissen kristallinischen Pulvers niederfällt; es wird mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt in Kalksalzen Niederschläge hervorbringt, die sich in der Wärme oder durch zugegebenes Wasser vollkommen lösen. *Eigenschaften*: Blendend weisses, kristallinisches, lockeres Pulver von saurem Geschmack; röthet die Pflanzenfarben, bildet mit Ammoniak neutralisirt in Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der sich in der Siedhitze vollkommen löst. Zerlegt sich beim Kochen mit Wasser vollkommen in freie Kleesäure und kleesauren Harnstoff. *Bildung*: Die Oxalursäure entsteht, wenn zu den Bestandtheilen der Parabansäure 2 At. Wasser treten. Die kristallisirte Oxalursäure enthält ferner die Elemente von 2 At. Oxalsäure und 1 At. Harnstoff; sie kann als Harnsäure betrachtet werden, worin die Urilsäure ersetzt ist durch Kleesäure.

Oxalursäures Ammoniak, $C_6 N_4 H_6 O_7 + N_2 H_6 + aq.$ Dieses Salz entsteht entweder direkt beim Auflösen und Erhitzen der Parabansäure mit Ammoniak, oder vortheilhafter durch Uebersättigung einer frisch bereiteten Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak und Abdampfen. Die Flüssigkeit nimmt hierbei anfänglich eine Purpurfarbe an, die beim Abdampfen wieder verschwindet; bei einem gewissen Grad der Concentration erkaltet, liefert diese Flüssigkeit gelbe, sternförmig vereinigte, harte Nadeln, die man durch neue Kristallisationen und Behandlung mit Kohle farblos erhält. *Eigenschaften*: Das oxalursäure Ammoniak kristallisirt in seidenglänzenden, sternförmig vereinigten, feinen Nadeln; ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerlöslich; die Auflösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, sie läßt sich kochen und abdampfen ohne Veränderung; das trockne Salz verliert bei 120° nichts an seinem Gewichte, in höherer Temperatur wird es unter starker Blausäureentwicklung zersetzt. Säuren scheiden aus einer concentrirten Lösung Oxalursäure kristallinisch ab.

Oxalursäure und Metalloxyde.

Die Oxalursäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit den alkalischen Erden schwerlösliche Salze. Concentrirte Auflösungen von oxalursäurem Ammoniak und Chlorcalcium oder Chlorbarium mit einander vermischt, setzen nach einiger Zeit glänzende durchsichtige Blättchen oder Nadeln von oxalursäurem Baryt oder Kalk ab; die Auflösung der letzteren im Wasser giebt, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, basische Salze in Gestalt durchscheinender gallertartiger Niederschläge, die sich in vielem Wasser lösen.

Oxalursäures Silberoxid. Dieses Salz erhält man, wenn siedende Auflösungen von oxalursäurem Ammoniak und salpetersäurem Silberoxid mit einander vermischt werden, nach dem Erkalten der Flüssigkeit; es bildet lange seidenglänzende wasserfreie Nadeln, welche in hoher Temperatur, ohne zu verpuffen, zersetzt werden.

Thionursäure. Formel: $C_8 N_6 H_{14} O_{14} S_2$.

8 At. Kohlenstoff	=	611,480
6 At. Stickstoff	=	531,120
14 At. Wasserstoff	=	87,356
14 At. Sauerstoff	=	1400,000
2 At. Schwefel	=	402,320
<hr/>		
1 At. wasserhalt. Thionursäure	=	3032,276

Zweibasische Säure; entdeckt von *Wöhler* und *J. L.* Entsteht beim Zusammenbringen von schwefliger Säure mit Alloxan.

Darstellung. Aus dem thionursäuren Bleioxid mit Schwefelwasserstoffsäure.

Eigenschaften. Weiße kristallinische Masse, ohne regelmäßige Form; luftbeständig, leichtlöslich im Wasser, von saurem Geschmack, röthet stark die blauen Pflanzenfarben; die gesättigte Auflösung zum Sieden erhitzt, erstarrt zu einem weißen kristallinischen Brei von Uramil, was niederfällt; die Flüssigkeit enthält nach der Zersetzung freie Schwefelsäure. Die Thionursäure enthält die Elemente von 1 At. Alloxan, 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. schwefliger Säure; das Uramil läßt sich betrachten als eine Verbindung von Alloxan minus 2 At. Sauerstoff, nemlich von Urilsäure, mit 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Wasser; beim Erhitzen der Auflösung der Thionursäure treten 2 At. Sauerstoff von 1 At. Alloxan an die beiden Atome schwefliger Säure, welche hierdurch in Schwefelsäure übergehen, während die Elemente der Urilsäure, Ammoniak und Wasser, zu Uramil zusammentreten.

Thionursäures Ammoniak. *Zusammensetzung:* 1 At. Thionursäure + 2 Aeq. Ammoniak + 4 aq. *Darstellung:* Man vermischt eine Lösung von Alloxan kalt mit einem Ueberschufs von wässriger schwefliger Säure, gießt sodann eine Auflösung von kohlen-säurem Ammoniak hinzu, so lange noch ein bemerkbares Aufbrausen entsteht, versetzt die Flüssigkeit nun mit einem Ueberschufs von reinem Ammoniak und erhält sie $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Sieden. Nach dem Erkalten kristallisirt daraus thionursäures Ammoniak, was man auswäscht und trocknet. *Eigenschaften:* Stark perlmutterglänzende, vierseitige Kristallschuppen, welche bei 100° rosenroth werden, indem sie 6 p. c. = 2 At. Kristallwasser verlieren; schwerlöslich in kaltem, reichlich in heißem Wasser. Beim Erhitzen der Auflösung dieses Salzes, unter Zusatz von verdünnter Mineralsäure, erleidet es die nemliche Zersetzung wie die Thionursäure für sich. Mit salpetersäurem Silberoxid vermischt, wird nach einiger Zeit metallisches Silber spiegelglänzend niedergeschlagen. Wird eine Auflösung dieses Salzes mit weniger Schwefelsäure versetzt, als zur Neutralisation des darin enthaltenen Ammoniaks erforderlich ist, und im Wasserbade abgedampft, so erhält man ein, in weichen, weissen, sehr dünnen Nadeln kristallisirendes, saures thionursäures Ammoniak, was beim Kochen für sich in Ammoniak und Uramilsäure zerfällt.

Thionursäure und Metalloxyde.

Die Thionursäure bildet mit den Alkalien leichtlösliche, kristallisirbare, mit den alkalischen Erden im Wasser schwer- oder unlösliche, leicht in verdünnten Säuren lösliche Salze, welche im Allgemeinen 1 At. Säure und 2 Aeq. Metalloxyd enthalten. Alle diese Salze entwickeln, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, reichlich schweflige Säure; mit Kalihydrat geschmolzen entsteht schwefligsaures Kali.

Thionursaurer Kalk. *Darstellung:* Durch Vermischen einer warmen Auflösung von thionursaurem Ammoniak mit salpetersaurem Kalk. Kurze, feine, seidenglänzende Prismen.

Thionursaurer Baryt. Die Barytsalze werden durch thionursaurer Salze, selbst in sehr verdünnten Lösungen, in dicken, gallertartigen Flocken niedergeschlagen, die sich leicht in Säuren lösen.

Thionursaures Bleioxid. Dicker gelatinöser Niederschlag, der sich in der warmen Flüssigkeit schnell in feine, kurze, weisse Nadeln verwandelt; beim Trocknen werden sie unter Wasserverlust rosenroth. Giebt bei der trocknen Destillation neben Harnstoff ein eigenthümliches, in großen breiten Tafeln kristallisirendes Produkt.

Thionursaures Zinkoxid. Kleine, warzenförmige, citrongelbe Kristallaggregate.

Uramil. Formel: $C_8 N_6 H_{10} O_6$.

8 At. Kohlenstoff	=	611,480
6 At. Stickstoff	=	531,120
10 At. Wasserstoff	=	62,398
6 At. Sauerstoff	=	600,000
1 At. Uramil	=	1804,998

Zersetzungsprodukt der Thionursäure. Entdeckt von Wöhler u. J. L. *Darstellung.* Man vermischt eine kalt gesättigte, kochend heisse Auflösung von thionursaurem Ammoniak mit Salzsäure, bis dafs sie stark sauer reagirt, erhitzt bis schwache Trübung bemerkbar ist und läfst langsam erkalten; oder eine kochend gesättigte Auflösung des nemlichen Salzes wird mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure vermischt und so lange im Sieden erhalten, bis das Ganze zu einem weissen Brei erstarrt.

Eigenschaften. Federförmig vereinigte, dünne, harte Nadeln, oder feines, aus kleinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes, leichtes, lockeres, an der Luft und in der Wärme rosenroth werdendes Pulver, in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem, löslich in Ammoniak und Aetzalkalien in der Kälte, und daraus wieder unverändert fällbar durch Säuren. Die Auflösung des Uramils in Ammoniak und Kali färbt sich an der Luft purpurroth und setzt metallisch grüne glänzende Kristallnadeln ab. Wird beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung zersetzt in Uramilsäure; löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus fällbar durch Wasser; zerlegt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren, ähnlich wie mit Kalilauge. Beim Kochen mit Quecksilber- und Silberoxid verwandelt es sich in Murexid, während die Oxide reducirt werden. Mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, verwandelt es sich in Alloxan unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von salpetersaurem Ammoniak.

Bildung. Bei der Zersetzung des thionursauren Ammoniaks trennen sich von diesem Körper die Elemente von 2 At. schwefelsaurem Ammoniak. Das Uramil kann betrachtet werden als Harnsäure, in welcher der Harnstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Wasser.

Uramilsäure. Formel: $C_{16} N_{10} H_{20} O_{15}$.

16 At. Kohlenstoff	=	1222,960
10 At. Stickstoff	=	885,200
20 At. Wasserstoff	=	124,795
15 At. Sauerstoff	=	1500,000
1 At. Uramilsäure	=	3732,955

Zersetzungsprodukt des Uramils. Entdeckt von Wöhler und J. L.

Darstellung. Eine kalt gesättigte Auflösung von thionursaurem Ammoniak in Wasser wird mit etwas Schwefelsäure vermischt, im Wasserbade abgedampft, wo sich nach einiger Zeit die Uramilsäure in durchsichtigen glasglänzenden Prismen abscheidet. Erhält man hierbei einen weissen, breiförmigen Absatz, der, in etwas wässerigem Ammoniak gelöst, nach dem Erkalten Kristalle von thionursaurem Ammoniak giebt, so enthielt er saures thionursaures Ammoniak, was zum zweitenmal mit etwas Schwefelsäure wie zuvor behandelt werden mufs.

Eigenschaften. Farblose, 4seitige Prismen oder feine seidenglänzende Nadeln; löslich in 6—8 Theilen kaltem, in seinem dreifachen Gewicht kochendem Wasser; verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte; die Auflösung reagirt schwach sauer, wird beim Erhitzen schwach rosenroth. Löst sich ohne Färbung und Gasentwicklung in concentrirter Schwefelsäure. Wird beim Auflösen und Kochen in concentrirter Salpetersäure gelb und hinterlässt beim Abdampfen weisse, kristallinische, sehr schwer lösliche, schuppige oder körnige Kristalle, welche, von Alkalien aufgenommen, beim Zusatz von Essigsäure wieder gefällt werden.

Bildung. Von 2 Atomen Uramil trennen sich die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak, an dessen Stelle 3 At. Wasser treten.

Uramilsaure Salze.

Die Uramilsäure bildet mit Ammoniak und Alkalien lösliche kristallisirbare Salze; Kalk- und Baryt-Salze werden davon im freien Zustande nicht gefällt, bei Zusatz von Ammoniak entstehen weisse Niederschläge, die in vielem Wasser wieder verschwinden. Uramilsaures Ammoniak bringt in salpetersaurem Silberoxid einen dicken weissen Niederschlag hervor, welcher 63—64 p. c. Silber hinterlässt.

Alloxantin. Formel: $C_8 H_4 N_{10} O_{10}$.

8 At. Kohlenstoff	=	611,48
4 At. Stickstoff	=	354,08
10 At. Wasserstoff	=	62,39
10 At. Sauerstoff	=	1000,00
<hr/>		
1 At. Alloxantin	=	2027,95

Als Zersetzungsprodukt der Harnsäure mit Salpetersäure zuerst von *Prout* beobachtet; entsteht ebenfalls durch die Einwirkung von Chlor auf Harnsäure, ferner aus dem *Alloxan*, wenn es mit reducirenden Materien zusammengebracht wird (*Wöhler* und *J. L.*).

Darstellung aus Harnsäure: Harnsäure wird mit 32 Th. Wasser zum Sieden gebracht, sodann verdünnte Salpetersäure nach und nach hinzugesetzt, bis sie vollkommen gelöst ist, die Flüssigkeit auf $\frac{2}{3}$ abgedampft, wo sie nach wenigen Stunden oder Tagen Kristalle von Alloxantin absetzt, die man durch neue Kristallisationen reinigt. **Aus Alloxan:** In reichlicher Menge erhält man es, wenn in eine Auflösung von Alloxan Schwefelwasserstoffsäure geleitet wird, wo sich zuerst Schwefel, sodann ein kristallinischer Brei von Alloxantin absetzt, den man durch Auflösung in heissem Wasser vom Schwefel trennt; die Auflösung liefert beim Abdampfen und Erkalten reines Alloxantin; es kann ebenfalls durch Zusammenbringen einer Alloxanlösung mit Zink und Salzsäure gebildet werden, wobei Ueberschuss von Säure zu vermeiden ist; oder durch Auflösen und Kochen von Alloxan in mässig concentrirter Schwefelsäure und Erkalten. Setzt man eine Alloxanlösung der Wirkung einer galvanischen Säule aus, so entwickelt sich an dem positiven Pol Sauerstoffgas, und an dem negativen setzt sich Alloxantin in kristallinischen Krusten an.

Eigenschaften. Schiefe, vierseitige, kurze Säulen, dem zwei- und eingliedrigeren Systeme angehörend; der stumpfe Winkel der Basis beträgt 105°. Die Kristalle sind farblos, oder schwach gelblich, an ammoniakhaltiger Luft werden sie roth, metallisch grün schillernd, hart, leicht in

Pulver zu verwandeln; verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte, bei 150° verliert es 15,4 p. c. (3 At.) Wasser; schwerlöslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, die Auflösung röthet Lackmus; geht beim Erwärmen mit Zusatz von Chlorwasser in Alloxan über; sie giebt mit Silbersalzen einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber; durch Alkalien wird es zersetzt, Barytwasser bringt darin einen veilchenblauen Niederschlag hervor, der beim Erhitzen farblos wird und verschwindet.

Bildung. Bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Harnsäure wird von der Urilsäure nur ein Atom Sauerstoff aufgenommen, es entsteht daraus beim Hinzutreten der Elemente von 5 At. Wasser 1 Atom Alloxantin und Untersalpetersäure, $N_2 O_4$, die in Berührung mit Wasser in $\frac{1}{2}$ salpetrige Säure und $\frac{1}{2}$ Salpetersäure zerfällt; die erstere zerlegt sich mit der Hälfte des freigewordenen Harnstoffs, wie beim Alloxan beschrieben wurde, die andere Hälfte des Harnstoffs geht in salpetersauren Harnstoff über; bei der Darstellung aus Alloxan wird 1 At. seines Sauerstoffs durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, unter Fällung von Schwefel, in Wasser verwandelt, was mit den übrigen Elementen verbunden bleibt. Beim Kochen von Alloxan mit Schwefelsäure zerlegen sich zwei Atome in 1 At. Alloxantin, 3 At. Kleesäure, 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Cyansäure, welche letztere hierbei mit den Bestandtheilen von 3 At. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Wird eine Auflösung von Alloxan, anstatt sie mit Zink und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung zu lassen, zum Sieden erhitzt und darin einige Zeit erhalten; so erhält man beim Erkalten gelbe, körnige, glänzende, in heißem Wasser sehr schwer lösliche Kristalle, in ihrem Verhalten wesentlich vom Alloxantin abweichend.

Zersetzungsprodukte des Alloxantins. Leitet man durch eine kochende Auflösung von Alloxantin Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt eine weitere Fällung von Schwefel; die Flüssigkeit wird stark sauer und giebt mit kohlen Säurem Ammoniak versetzt nach dem Erkalten eine reichliche Menge eines weissen, in feinen, seidenglänzenden, an der Luft auf 100° erwärmt blutroth werdenden, Nadeln kristallisirten Ammoniaksalzes, welches nach der Formel $C_8 N_6 H_{14} O_8$ zusammengesetzt ist, und das man als eine Verbindung von Urilsäure, $C_8 N_4 O_4$, mit 1 Aeq. Ammoniak, N, H_6 , und 4 At. Wasser betrachten kann. Die Säure in diesem Salze scheint sich in dem Momente, wo sie von dem Ammoniak, was damit verbunden ist, getrennt wird, in mannigfaltige neue Produkte zu zerlegen. Man hat der Säure selbst, da ihr Verhalten in der Vorstellung von dem der Urilsäure abweicht, den Namen *Dialursäure* gegeben. Einen der aus ihrer Zersetzung hervorgehenden Körper erhält man, wenn das Ammoniaksalz in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgelöst und an der Luft eine Zeitlang stehen gelassen wird; es kristallisirt aus dieser Auflösung in farblosen, harten Kristallen, die in ihrem chemischen Verhalten vollkommen mit Alloxantin übereinstimmen, aber in der Kristallform von demselben abweichen; man hat es *dimorphes Alloxantin* genannt. Der nemliche Körper wird gebildet, wenn Uramil oder Uramilsäure mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur völligen Zersetzung erhitzt werden.

Wird eine gesättigte heisse Auflösung von Alloxantin mit Salmiaklösung vermischt, so färbt sie sich augenblicklich purpurroth, die Farbe verschwindet nach einigen Augenblicken, indem sich die Flüssigkeit trübt und glänzende, farblose Schuppen von Uramil absetzt, die beim Trocknen rosenroth werden; dasselbe geschieht mit essigsauren, kleesäuren und anderen Ammoniaksalzen; die Flüssigkeit enthält nach der Zersetzung Alloxan und freie Salzsäure. Zwei Atome Alloxantin und 1 Aeq. Ammoniak enthalten die Elemente von 1 At. Uramil, 1 At. Alloxan und 4 At. Wasser.

Wird eine Alloxantinlösung mit reinem Ammoniak erwärmt, so entsteht anfänglich Uramil und mykomelinsaures Ammoniak, die durch weitere Einwirkung von Ammoniak und Luft weitere Veränderungen erfahren.

Läfst man eine kalt bereitete Auflösung von Alloxantin in Ammoniak an der Luft langsam verdampfen, so wird Sauerstoff absorbirt, und man erhält eine Kristallisation von oxalursauerm Ammoniak. 3 At. Alloxantin, 7 At. Sauerstoff und 6 Aeq. Ammoniak enthalten die Elemente von 4 At. oxalursauerm Ammoniak und 5 At. Wasser.

Erwärmt man *Silberoxid* mit Alloxantin, so entsteht unter Reduction des Oxids ein Aufbrausen; in der Flüssigkeit ist reines oxalursaueres Silberoxid enthalten: 3 At. Sauerstoff aus dem Silberoxid zerlegen sich hierbei mit 1 At. Alloxantin in 1 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure und 1 At. Oxalursäure, die sich mit freiem Silberoxid verbindet.

Quecksilberoxid wird von Alloxantin ohne Gasentwicklung gelöst, die Flüssigkeit scheint alloxansaueres Quecksilberoxidul zu enthalten.

Bleihyperoxid zerlegt sich, mit Alloxantin und Wasser gekocht, in Harnstoff und kohlen-saures Bleioxid.

Murexid. Formel: $C_{12} N_{10} H_{12} O_8$.

12 At. Kohlenstoff	=	917,220
10 At. Stickstoff	=	885,200
12 At. Wasserstoff	=	74,877
8 At. Sauerstoff	=	800,000
1 At. Murexid	=	2677,297

Synon. Purpursaueres Ammoniak. — Von *Prout* entdeckt.

Darstellung. Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberoxid und Uramil mit 36 — 40 Theilen Wasser unter Zusatz einer höchst geringen Menge Aetzammoniak; nachdem die Flüssigkeit eine satte Purpurfarbe angenommen hat, wird sie filtrirt und der Ruhe überlassen, wo Murexid kristallisirt. Oder man löst Uramil in der Wärme in Ammoniak und setzt der auf 70° erkalteten Flüssigkeit Alloxan zu, bis nur schwache alkalische Reaction bemerkbar ist. Oder man löst Harnsäure in verdünnter Salpetersäure, dampft ab bis die Flüssigkeit eine zwiebelrothe Farbe angenommen hat, läfst sie auf 70° erkalten, und vermischt sie nun mit verdünntem wässrigem Ammoniak, bis freies Ammoniak durch den Geruch bemerkbar ist; bei diesem Zeitpunkt verdünnt man die Flüssigkeit mit 1/2 Vol. kochendem Wasser und läfst erkalten. (Es ist gut, bei Anwendung dieser Methode von Zeit zu Zeit die Harnsäurelösung einer Probe durch Sättigung einer kleinen Quantität zu unterwerfen; wird sie nach dem Ammoniakzusatz trübe und läfst sie ein rothes Pulver fallen, so muß der Harnsäurelösung in der Wärme etwas Salpetersäure zugesetzt werden; setzt sie einen gelben, schleimähnlichen Niederschlag ab, so erhält man aus dieser Auflösung nur dann Murexid, wenn man etwas Schwefelwasserstoff durchleitet.) — Oder man versetzt eine kochend gesättigte Auflösung von Alloxantin mit Ammoniak im Ueberschuss, bis der entstehende Niederschlag von Uramil sich wieder löst, bringt nun eine Auflösung von Alloxan hinzu, so dafs nur eine schwach alkalische Reaction bleibt, und läfst erkalten. — Oder man erhitzt Alloxantin mit Salmiak oder kleesauerm Ammoniak, setzt nach der Bildung des Uramils bis zur Auflösung Aetzammoniak und sodann Alloxan zu. Das Murexid entsteht noch bei einer Menge von Prozessen; beim Zusammenbringen von vielen Harnsäure-Produkten mit Ammoniak, mit und ohne Gegenwart von Luft.

Bildung. Wenn zu 2 At. Uramil der Sauerstoff von 3 At. Quecksilberoxid tritt, so können daraus entstehen 1 At. Murexid, 1 At. Alloxansäure und 3 At. Wasser. Das Alloxan scheint in der Auflösung des Uramils in Ammoniak auf eine ähnliche Weise zu wirken, wie das Quecksilberoxid. 1 At. Alloxan, 2 At. Alloxantin und 4 Aeq. Ammoniak ent-

halten die Elemente von 2 At. Murexid und 14 At. Wasser. Eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure enthält vorzugsweise Alloxantin, Harnstoff und salpetersaures Ammoniak; wird sie abgedampft bis zum Erscheinen einer zwiebelrothen Farbe, so ist ein Theil des Alloxantins durch die Einwirkung der freien Salpetersäure übergegangen in *Alloxan*, ein Theil des letzteren verwandelt sich in *Parabansäure*. Wenn nun Alloxan und Alloxantin sich gleichzeitig in einer Auflösung befinden, so entsteht beim Sättigen mit Ammoniak eine purpurrothe Flüssigkeit, aus der sich Kristalle von *Murexid* absetzen. Enthält die Harnsäurelösung Alloxantin im Ueberschuß, so sind die Kristalle von Murexid gemengt mit *Uramil*, bei einem Ueberschuß von Alloxan entsteht *mykometinsäures Ammoniak*, was ebenfalls mit Murexid niederfällt. Die vorhandene Parabansäure geht bei der Sättigung der Harnsäure-Lösung in *Oxalursäure* über, die man als oxalursäures Ammoniak beim Abdampfen der Mutterlauge kristallisirt erhält.

Eigenschaften. Das Murexid kristallisirt in kurzen 4seitigen Prismen, wovon zwei Flächen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer, metallisch grünes Licht reflectiren. Bei durchfallendem Lichte sind die Kristalle granat-roth durchsichtig. Zerrieben stellt es ein braunrothes Pulver dar, welches unterm Polirstahl glänzend metallisch grün wird. Löst sich schwer in kaltem Wasser, nicht in Aether und Alkohol, leichter löslich in kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten unverändert kristallisirt; unlöslich in einer gesättigten Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak, löslich in Kalilauge mit prächtig indigblauer Farbe, welche beim Erwärmen unter Entwicklung von Ammoniak verschwindet; wird in festem Zustande oder in Auflösung durch alle Mineralsäuren zersetzt, unter Fällung glänzender Schuppen von Murexan; die Flüssigkeit enthält *Alloxantin*, *Ammoniak*, *Alloxan* und *Harnstoff*; zerlegt sich sogleich in Berührung mit Schwefelwasserstoff in *Alloxantin*, *Dialursäure* und *Murexan* unter Fällung von Schwefel. Gleiche Atomgewichte Alloxan, Alloxantin, Murexan, Harnstoff enthalten, wenn man 2 Aeq. Ammoniak hinzurechnet, die Elemente von 2 At. Murexid und 11 At. Wasser.

Murexan Formel: $C_6 N_4 H_8 O_5$.

6 At. Kohlenstoff	==	458,61
4 At. Stickstoff	==	354,08
8 At. Wasserstoff	==	49,91
5 At. Sauerstoff	==	500,00
<hr/>		
1 At. Murexan	==	1362,60

Synonyme. Purpursäure. *Zersetzungsprodukt des Murexids.* — Entdeckt von *Prout*.

Darstellung. Man löst Murexid in der Wärme in Kalilauge, erhitzt bis zum Verschwinden der blauen Farbe, und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Seidenglänzende Schuppen, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak und Alkalien in der Kälte, ohne sie zu neutralisiren; löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar. Eine Auflösung von Murexan in Ammoniak, der Luft ausgesetzt, wird purpurroth und setzt glänzende Kristalle von Murexan ab; bei Ueberschuß von Ammoniak wird die Flüssigkeit wieder farblos, sie enthält alsdann oxalursäures Ammoniak. Zwei Atome Murexan, 1 Aeq. Ammoniak und 3 At. Sauerstoff enthalten die Elemente von 1 At. Murexid und 3 At. Wasser; 1 At. Murexan, 3 At. Sauerstoff und 1 Aeq. Ammoniak sind die Bestandtheile von 1 At. oxalursäurem Ammoniak.

Anhang zu den Harnsäureverbindungen.

Harnoxid, Xanthicoxid. Ein seltner Bestandtheil der *Blasensteine*; von *Marcet* darin zuerst entdeckt. Formel: $C_5 N_4 H_4 O_2$. *Darstellung:* Harnsteine, welche diese Materie enthalten, werden in Kalilauge gelöst und die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, wo Harnoxid niederfällt. *Eigenschaften:* Weißer Niederschlag; beim Trocknen bläsgelbliche, harte Stücke, welche beim Reiben Wachsglanz annehmen; löst sich in reinen und kohlen-sauren Alkalien, in geringer Menge in heißem Wasser, Salz- und Oxal-Säure. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe; Wasser bildet, zu dieser Lösung gegossen, keinen Niederschlag. Löslich in Salpetersäure, ohne Gasentwicklung; dampft man diese Auflösung ab, so bleibt ein citrongelber Rückstand, der mit Ammoniak sich nicht roth färbt und zum Theil sich in Wasser, leicht und vollkommen in Kali, in letzterem mit tief rothgelber Farbe löst, beim Abdampfen einen rothen Rückstand hinterlassend.

Die Harnsteine, worin *Harnoxid* enthalten ist, besitzen eine hellbraune oder braunglänzende Oberfläche; im Bruch blätterig, glänzend, ebenfalls braun oder dunkel fleischfarbig; beim Reiben und Schaben von Wachsglanz.

Blasenoxid, Cysticoxid. — *Organische Salzbase.* Von *Wollaston* entdeckt. — Seltner Bestandtheil der *Blasensteine*. Formel $C_6 N_2 H_{12} O_4 S_2$. *Darstellung:* Man löst den Harnstein in wässrigem Ammoniak und läßt das Filtrat an der Luft verdunsten, wo Blasenoxid krystallisirt. *Eigenschaften:* Bildet im Harnstein eine gelblichweiße, glänzende, verworren krystallisirte Masse; krystallisirt aus seiner Lösung in Kali beim Zusatz von Essigsäure in sechsseitigen Blättchen, aus Ammoniak in weissen, durchsichtigen Blättern. Zersetzt sich in der Wärme, liefert überriechende schwefel- und ammoniakhaltige Produkte. Löst sich leicht in Mineralsäuren, damit krystallisirbare Verbindungen bildend. Verbindet sich direkt mit Chlorwasserstoffsäure zu einem wasserfreien Salz, welches gleiche Aequivalente Basis und Säure enthält; das salpetersaure Salz enthält 1 At. Salpetersäure, 1 At. Cysticoxid und 2 At. Wasser, von welchen bei 85° die Hälfte abgeschieden wird. Löslich in reinen und kohlen-sauren Alkalien, beim Erwärmen damit, zuerst unter Entwicklung von Ammoniak, sodann beim Abdampfen unter Entwicklung eines leicht entzündlichen, mit blauer Flamme brennenden Gases vom Geruch des Schwefelkohlenstoffs, zersetzbar. Das Vorkommen des Blasenoxids ist so selten, daß über die Natur dieser merkwürdigen Materie keine Untersuchungen angestellt werden konnten.

III) Benzoyl. Formel: $C_{14} H_{10} O_2$. Symb. Bz.

14 At. Kohlenstoff	=	1070,090
10 At. Wasserstoff	=	62,397
2 At. Sauerstoff	=	200,000
1 At. Benzoyl	=	1332,487

§. 64. Mit *Benzoyl* bezeichnet man ein hypothetisches Radikal einer Reihe von Verbindungen, die aus dem flüchtigen Oel der bitteren Mandeln entspringen oder damit in einem gewissen Zusammenhange stehen. Das Bittermandelöl selbst ist in den meisten Kernen der Steinfrüchte, in den Blättern des Kirschlorbeers, in einer eigenthümlichen Verbindung, dem Amygdalin, enthalten, aus welcher man es auf den mannigfaltigsten Wegen gewinnen kann.

*Benzoyl und Sauerstoff.**Benzoesäure (Acidum benzoicum).*Formel: $C_{14}H_{10}O_3 + aq = BzO + aq.$

1 At. Benzoyl	= 1332,48
1 At. Sauerstoff	= 100,00
<hr/>	
1 At. wasserfreie Säure	= 1432,48
1 At. Wasser	= 112,48
<hr/>	
1 At. Benzoessäurehydrat	= 2544,96

Synon. Benzoylsäure, Benzoeblumen (Acidum benzoicum, Flores Benzoes.)

Vorkommen: In dem Benzoeharz, Drachenblut, etc.; entsteht durch Oxidation des Benzoylwasserstoffs an der Luft und bei der Zerlegung vieler Benzoylverbindungen; bei der Zersetzung der Hippursäure und des Amygdalins durch oxidirende Materien, durch die Einwirkung von Kali auf ätherische Oele, namentlich Zimmtöl etc.

§. 65. *Darstellung.* Benzoeharz wird in grobem Pulver für sich oder mit seinem gleichen Gewicht Sand gemengt, in einem runden Topf von Gusseisen oder Eisenblech, dessen Wände nicht über 2 Zoll hoch sind, ausgebreitet. Man spannt über die Oeffnung dieses Gefäßes ein Blatt lockeres Fließpapier, was über den Rändern mit Kleister festgeklebt wird. Man stellt sodann einen Hut, von der Form eines gewöhnlichen Manneshuts, von dickem Papier darüber, der genau an den Rändern des Topfes mit einem starken Bindfaden festgebunden wird. Der Topf wird auf Sand gestellt, der auf einer Eisenplatte ausgebreitet ist, unter welcher man ein schwaches Feuer 3—4 Stunden lang unterhält. (Die Dämpfe der sublimirenden Benzoessäure gehen mit Leichtigkeit durch die Poren des Papiers und lagern sich in Kristallen in dem Hute an; an dem Hinabfallen in den Topf werden sie durch das Papier, was die Oeffnung des Topfes schließt, verhindert.) *Mohr.* Oder auf *nassem Wege:* Man mengt gleiche Theile sehr feingepulvertes Benzoeharz und Kalkhydrat aufs innigste mit einander, kocht das Gemenge mit 40 Th. Wasser einige Stunden lang, filtrirt und versetzt die durch Abdampfen auf $\frac{1}{3}$ concentrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, wo nach dem Erkalten Benzoessäure kristallisirt. (Nimmt man weniger Kalk und versäumt man die sorgfältige Mengung, so backt das Gemisch in dem kochenden Wasser zusammen, man muß in diesem Falle die harten Stücke nach dem Erkalten aufs neue mit Kalkhydrat zerreiben.) Oder man kocht Hippursäure mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. $\frac{1}{4}$ Stunde lang, setzt Wasser zu und läßt kristallisiren.

Die aus Benzoeharz erhaltene Säure reinigt man entweder durch eine neue Sublimation oder durch Kochen mit Salpetersäure, oder indem man durch ihre kochend heisse Lösung in Wasser Chlorgas leitet.

Erklärung. Die Benzoessäure ist in dem Harz fertig gebildet und zum großen Theil frei vorhanden, durch Sublimation wird sie davon getrennt. Kalk mit Benzoeharz gekocht löst die Benzoessäure unter Zurücklassung des Harzes auf, der entstandene benzoesaure Kalk wird durch starke Säuren, unter Abscheidung der Benzoessäure, zersetzt. In der Hippursäure ist Benzamid enthalten in Verbindung mit einer organischen Materie, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure zerstört wird. Benzamid zerfällt, mit Säuren gekocht, in Ammoniak und Benzoessäure.

§. 66. *Eigenschaften.* Die Benzoensäure kristallisirt in biegsamen, weichen, weissen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden Blättern oder sechsseitigen Nadeln. In reinem Zustande geruchlos, gelinde erwärmt dem Benzoeharz ähnlich riechend, schmeckt schwach stechend süßlich, verursacht Kratzen und Brennen im Schlunde, röthet schwach Lackmus, schmilzt bei 120° , sublimirt bei 145° , im Dunkeln bemerkt man hierbei häufig eine Lichterscheinung, siedet bei 239° , das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,27; wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure und durch Chlor nicht verändert, durch rauchende Salpetersäure hingegen in eine gelbe, harzähnliche, sehr bitter schmeckende Materie verwandelt; löst sich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser daraus fällbar. Verbreitet, an der Luft erhitzt, weisse, reizende, im Halse kratzende Dämpfe; leicht entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend, ohne Rückstand zu hinterlassen. Löst sich in 200 kaltem, in 25 kochendem Wasser; verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Verdampfen oder Sieden der Auflösung.

Benzoesaures Ammoniak, neutrales, BzO , $N_2 H_3 O$. *Darstellung:* Man löst Benzoensäure in erwärmtem, concentrirtem, reinem Ammoniak bis zur Sättigung und läßt erkalten. Federartig vereinigte Nadeln, zerfließlich in feuchter Luft, in wasserfreiem Alkohol löslich. *Saures.* Durch Kochen und freiwilliges Abdampfen einer Lösung des neutralen verwandelt es sich unter Ammoniakverlust in saures Salz, was in großen regelmäßigen Kristallen anschießt.

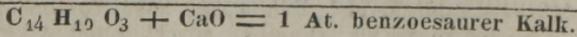
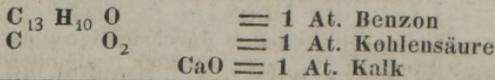
Benzoensäure und Metalloide.

§. 67. Bei der Verbindung der Benzoensäure mit den Metalloxiden wird in den meisten Fällen das Hydratwasser der Säure durch ein Aequivalent Metalloxyd ersetzt. Die löslichen benzoesauren Salze haben einen reizenden, stechenden, salzigen Geschmack, ihre Auflösungen werden durch die meisten andern Säuren unter Abscheidung der Benzoensäure zersetzt; dasselbe findet statt bei den unlöslichen Salzen, wenn das Metalloxyd mit der hinzugesetzten Säure ein lösliches Salz bildet. Nach *Lecanu* und *Serbat* werden viele unlösliche benzoesauren Salze in der Wärme von essigsauerm Kali und Natron und salpetersauerm Natron aufgenommen, nicht in einer Auflösung von salpeter- und schwefelsauerm Kali und schwefelsauerm Natron. Die Salze mit alkalischer Basis zerlegen sich bei der trocknen Destillation in kohlen-saure Salze, während die Benzoensäure in neue Produkte zerfällt. Mit Ueberschufs von Kalkhydrat gegläutet zerfällt die Säure in Kohlen-säure, die mit Kalk im Rückstand bleibt, und in Benzol.

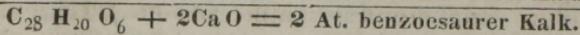
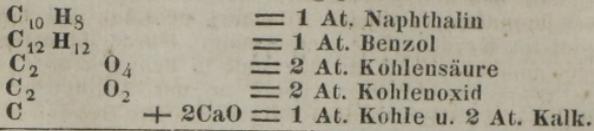
Benzoesaures Kali, Natron, Lithion, Magnesia, sind leicht löslich, schwierig kristallisirbar; *Benzoesaurer Baryt* und *Strontian* sind schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser und daraus in feinen Nadeln kristallisirbar.

Benzoesaurer Kalk kristallisirt mit 1 At. Kristallwasser in glänzenden, biegsamen Nadeln oder Säulen, löslich in 20 kaltem, in weniger heißem Wasser. Die Destillationsprodukte dieses Salzes sind von *Petigot*

untersucht worden. Man erhält hierbei zwei flüssige Produkte; das Benzon $C_{13}H_{10}O$; ferner Benzol $C_{12}H_{12}$, sodann Naphthalin $C_{12}H_8$, es bleibt Kohle und kohlenaurer Kalk und es entwickelt sich Kohlenoxidgas. Die Erklärung der Bildung des Benzons ergibt sich von selbst, wenn man erwägt, dafs der wasserfreie benzoesaure Kalk die Elemente von Benzon und kohlenaurer Kalk, oder die Elemente von Benzol, Naphthalin, Kohlen säure, Kohlenoxid und Kohle enthält.



oder die Zersetzungsprodukte sind:



Benzoesaure Thonerde. Beim Vermischen concentrirter benzoesaurer Alkalien mit Thonerdesalzen; kristallinischer, in der Wärme löslicher Niederschlag.

Benzoesaure Beryll-, Ytter- und Zirkonerde, sehr schwerlösliche Niederschläge.

Benzoesaures Mangan- und Eisenoxidul sind lösliche Salze.

Benzoesaures Eisenoxid. *Neutrales* $3BzO, Fe_2O_3$. Kristallisirbar, löslich in Wasser und Alkohol unter Zurücklassung eines basischen Salzes. Eisenoxidsalze, deren Auflösungen mit soviel Ammoniak versetzt werden, dafs sie ihre saure Reaction verlieren, ohne einen Niederschlag zu bilden, geben mit löslichen benzoesauren Alkalien einen röthlich weissen, oder bei Ueberschufs von Ammoniak einen braungelben Niederschlag, von denen der letztere im Wasser nicht löslich ist; er stellt eine aufgequollene gelatinöse Masse dar, welche nach dem Trocknen und Glühen 25 p. c. Eisenoxid hinterläfst. Der ersterwähnte röthlich weisse Niederschlag wird beim Waschen, namentlich mit heifsem Wasser, zersetzt, indem sich ein lösliches benzoesaures Eisenoxidsalz auflöst unter Zurücklassung der braungelben basischen Verbindung. Durch Waschen mit Salmiaklösung kann diese Zersetzung vermieden werden. Man bedient sich zuweilen des benzoesauren Ammoniaks, unter Beachtung des beschriebenen Verhaltens, zur Scheidung des Eisenoxids von Mangan, Nickel und Zink die von benzoesauren Alkalien nicht gefällt werden; im Fall die Auflösung dieser Metalloxide Thonerde, Yttererde, Zirkonerde, Beryllerde enthält, ist dieses Scheidungsmittel nicht anwendbar, indem diese mit Benzoensäure ebenfalls sehr schwerlösliche Salze bilden.

Benzoesaures Bleioxid. Sehr schwerlösliches, kristallinisches, weisses Pulver, in Essigsäure löslich und daraus kristallisirbar; es enthält 2 At. Wasser, wovon die Hälfte bei 100° gebunden bleibt. *Basisch benzoesaures Bleioxid* erhält man durch Fällung eines benzoesauren Alkali's mit basisch essigsaurem Bleioxid, in Gestalt eines weissen, wasserfreien, unlöslichen Niederschlags, es enthält auf 3 At. Bleioxid 2 At. wasserfreie Benzoensäure.

Benzoesaures Silberoxid. Kochende verdünnte Auflösungen eines neutralen benzoesauren Alkali's und salpetersauren Silberoxids mit einander vermischt, liefern beim Erkalten glänzende, platte, farblose, weiche Nadeln, sehr ähnlich der Benzoensäure, welche wasserfreies benzoesaures Silberoxid sind; sie schwärzen sich am Lichte. Aus concentrirten Auflösungen niedergeschlagen, stellt es eine käsige, kristallinische Masse dar, die in heifsem Wasser gelöst eine vom reducirten Silber schwärzlich gefärbte Auflösung giebt, aus der sich das Salz in der beschriebenen Form wieder ausscheidet.

Benzoylwasserstoff. Formel: $C_{14}H_{12}O_2 = BzH_2$.

Synonyme: Bittermandelöl.

Darstellung. Das durch Destillation der bitteren Mandeln erhaltene flüchtige Oel enthält Benzoesäure, Benzoin und Blausäure; es wird mit Kalkhydrat und Eisenchlorür unter Wasserzusatz zu einem dünnen Brei gemischt und der Destillation unterworfen; das übergegangene Oel wird durch Stehenlassen über trockenem Chlorcalcium von beigemengtem Wasser befreit.

Eigenschaften. Farblose, vollkommen durchsichtige, das Licht stark brechende, dünnflüssige Flüssigkeit, von starkem, eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, von 1,043 spec. Gewicht; sein Siedepunkt $180^{\circ} C.$; löslich in 30 Th. Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Der Dampf des Benzoylwasserstoffs ist entzündlich und brennt mit einer stark leuchtenden, rufsenden Flamme; er kann durch rothglühende Glasröhren geleitet werden ohne Zersetzung. Durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff verwandelt er sich an der Luft in Benzoesäure, dasselbe geschieht unter Wasserzersetzung, wenn er mit Kalihydrat einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, wobei Wasserstoffgas frei wird. Eine weingeistige Auflösung von Kalihydrat, zu der man Benzoylwasserstoff bringt, erstarrt nach einigen Augenblicken zu benzoesaurem Kali, was sich abscheidet, während der Weingeist eine ölähnliche, nicht untersuchte Materie enthält. Durch die Einwirkung von Chlor und Brom entsteht Chlorbenzoyl und Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäure. Bei Gegenwart von Wasser bildet sich hierbei entweder benzoesaurer Benzoylwasserstoff oder Benzoesäure. Verwandelt sich mit wäsrigem Ammoniak gelinde erwärmt in Hydrobenzamid. Löslich in gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure; bei höherer Temperatur färbt sich diese Auflösung roth, später schwarz, und entwickelt schweflige Säure. Mit wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht verbindet es sich damit zu einer eigenthümlichen, Barytsalze nicht fällenden, Säure (*Mitscherlich*). Salpetersäure löst den Benzoylwasserstoff, denselben nur schwierig in Benzoesäure verwandelnd. Innerlich genommen wirkt der reine Benzoylwasserstoff giftig. Mit Alkalien und Sauerstoff in Berührung verwandelt sich der Benzoylwasserstoff beinahe augenblicklich, unter Absorption des Gases, in benzoesaures Salz. Bei Abschlufs des Sauerstoffs damit sehr gelinde erhitzt oder längere Zeit damit stehen gelassen, entsteht ebenfalls benzoesaures Alkali, neben einem ölartigen an Wasserstoff reichen, flüchtigen Produkte. *Fremy*.

Benzoylchlorid. Formel: $BzCl_2$.

Chlorbenzoyl, entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Man leitet Chlorgas durch wasserfreien Benzoylwasserstoff so lange sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt, und erhitzt die gelb gewordene Flüssigkeit so lange, bis alles freie Chlor ausgetrieben und sie farblos geworden ist. *Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmen, die Augen angreifenden Geruch und 1,106 spec. Gewicht; der Dampf ist entzündlich und brennt mit einer rufsenden Flamme mit grünem Saum. Von kaltem Wasser wird es langsam, von heißem schneller in Chlorwasserstoffsäure und Benzoesäure zerlegt; bei Gegenwart von Alkalien entsteht benzoesaures Alkali und Chlormetall; über wasserfreien Kalk und Baryt kann es unverändert abdestillirt werden; löst Schwefel und Phosphor ohne Veränderung; mit Phosphorchlorid zusammengebracht entsteht starke Erhitzung unter Bildung von Phosphorchlorid und eines farblosen, öligen, nicht weiter untersuchten Körpers. Mit Ammoniakgas zerlegt es sich in Benzamid, mit Weingeist in benzoesaures Aethyloxid und Salzsäure. Mit Aether und Schwefelkohlenstoff ohne Veränderung mischbar.

Benzoylbromid. Formel: $BzBr_2$.

Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung* wie Benzoylchlorid. *Eigenschaften:* Blättrige, farblose Kristalle, an der Luft sich bräunlich färbend; mit Wasser und Alkalien erleidet es die nemlichen Zersetzungen wie Benzoylchlorid; löst sich in Aether und Alkohol ohne Veränderung.

Benzoyljodid. Formel: BzI_2 .

Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Man destillirt Benzoylchlorid mit Iodkalium. *Eigenschaften:* Kristallinische Masse, von überschüssigem Iod braun gefärbt, in reinem Zustande blätterige, farblose, leicht schmelzbare Kristalle, an der Luft braun werdend, verhält sich gegen Alkalien und Wasser wie die vorhergehenden Verbindungen.

Benzoylsulfid. Formel: BzS .

Schwefelbenzoyl. Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Durch Destillation von Benzoylchlorid mit Schwefelblei. Gelbes Oel, zu einer weichen kristallinischen Masse erstarrend, von eigenthümlich unangenehmen Geruch. Durch kochendes Wasser wird es nicht bemerklich verändert, mit Kalilauge verwandelt es sich langsam in Schwefelkalium und Benzoesäure. Entzündlich mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Entwicklung von schwefeliger Säure verbrennend. Löslich ohne Veränderung in Alkohol und Aether.

Benzoylcyanid. Formel: $BzCy_2$.

Cyanbenzoyl. Entdeckt von *W.* und *J. L.* *Darstellung:* Durch Destillation des Chlorbenzoyls mit Cyanquecksilber. *Eigenschaften:* Gelbes Oel, welches durch Rectification farblos wird, von starkem, zimmtähnlichen, die Augen heftig reizenden Geruch und beisendem, süßlichen, hintennach blausäureartigem Geschmack, leicht entzündlich.

Benzamid. Formel: $Bz + N_2H_4$.

Entdeckt von *W.* und *J. L.* Bildet sich, wenn eine der vorher beschriebenen Verbindungen des Benzoyls mit Haloiden mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht wird; ist ferner ein Zersetzungsprodukt der Hippursäure mit Bleihyperoxid. *Darstellung:* Hippursäure wird mit Bleihyperoxid gekocht; es entwickelt sich hierbei Kohlensäure und es entsteht hippursaures Bleioxid und Benzamid, welche letzteren gelöst bleiben; man setzt der heißen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure hinzu, wobei aller Ueberschuss an letzterer vermieden werden muß, und kocht unter neuem Zusatz von Bleihyperoxid; dies Verfahren wiederholt man so lange, bis alle Hippursäure die Verwandlung erlitten hat. Aus der zuletzt bleifreien Flüssigkeit kristallisirt beim Abdampfen das Benzamid (*Fehling*). Oder man sättigt Benzoylchlorid mit trockenem Ammoniakgas, zerreibt die entstandene weißliche feste Masse (ein Gemenge von Salmiak mit Benzamid) zu feinem Pulver, entfernt den Salmiak durch Auswaschen mit kaltem Wasser, löst den Rückstand in kochendem Wasser, wo nach dem Erkalten Benzamid kristallisirt.

Eigenschaften. Gerade rhombische Prismen, oder vierseitige perlmutterglänzende Blättchen; eine concentrirte Lösung erstarrt bei langsamem Erkalten zu einer weichen, aus feinen Kristallen bestehenden Masse, die sich nach einiger Zeit in ziemlich große Blättchen verwandelt; sie sind farblos, durchsichtig, schmelzen bei 115° zu einer farblosen Flüssigkeit; verflüchtigt sich in höherer Temperatur in brennbaren Dämpfen und läßt sich destilliren, wird von kaltem Wasser wenig, von kochendem leicht gelöst ohne Zersetzung, ist in Alkohol und Aether löslich. Alkalien und Säuren zerlegen bei Gegenwart von Wasser das Benzamid unter Bildung von Ammoniak und Benzoesäure. Mit wasserfreiem Baryt schwach erwärmt wirken beide sehr heftig auf einander; unter Wärmeentwicklung entsteht eine feste zusammengebackene Masse, welche benzoesauren Baryt enthält, es entwickelt sich Ammoniak und es destillirt ein farbloser, ölartiger Körper über, der zum größten Theil aus Benzol besteht.

Erklärung. Die Hippursäure enthält die Elemente von Fumarsäure oder Equisetsäure und Benzamid, die organische Säure zerfällt beim Kochen mit Bleihyperoxid in Kohlensäure und Wasser, während das Benza-

mid frei wird. Benzoylchlorid zerlegt sich mit Ammoniak in Benzamid und freie Salzsäure, die sich mit dem überschüssigen Ammoniak zu Salmiak vereinigt. 1 At. Benzoylchlorid $C_{14}H_{10}O_2 + Cl_2$ zerlegt sich mit 1 Aeq. Ammoniak N_2H_6 in Salzsäure Cl_2H_2 und Amid N_2H_4 , das mit Benzoyl sich vereinigt.

Weitere Verbindungen des Benzoylwasserstoffs.

Mandelsäure.

Ameisensaurer Benzoylwasserstoff. Entdeckt von Winkler. Formel $C_2H_2O_3 + C_{14}H_{12}O_2 + aq = 1$ At. wasserfreie Ameisensäure und 1 At. Benzoylwasserstoff. **Darstellung:** Blausäurehaltiger Benzoylwasserstoff (gewöhnliches Bittermandelöl) wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure bei gelinder Wärme abgedampft. Der Rückstand, welcher aus Mandelsäure und Salmiak besteht, wird mit Aether übergossen, der die Mandelsäure auflöst; durch Verdampfung des Aethers erhält man sie kristallisirt, ist sie gefärbt, so reinigt man sie mit thierischer Kohle.

Eigenschaften. Weißes, undeutlich kristallisirtes, körniges Pulver oder schuppig kristallinische Masse, von stark saurem Geschmack und schwachem Mandelgeruch, schmilzt unter Wasserverlust zu einer ölartigen Flüssigkeit, die sich in höherer Temperatur unter Verbreitung eines angenehmen, der Blüthe des Weißdorns ähnlichen, Geruchs sich zersetzt unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Sie ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether; zerlegt, damit erwärmt, die essigsäuren, kohlen-säuren und benzo-säuren Salze; ihre wässrige Auflösung zerlegt sich beim Erhitzen mit Braunstein in Kohlensäure und Benzoylwasserstoff, was überdestillirt; dasselbe geschieht bei Einwirkung von Salpetersäure und Chlor.

Erklärung. Bei Gegenwart von starken Mineralsäuren zerfällt die Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure, die sich im Entstehungsmoment mit Benzoylwasserstoff zu Mandelsäure verbindet; durch oxidirende Materien, Braunstein, Salpetersäure, wird durch Hinzutreten von 2 Atomen Sauerstoff die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser verwandelt, wodurch Benzoylwasserstoff frei wird.

Mandelsäure und Metalloxyde.

Die Metalloxyde verbinden sich leicht mit der Mandelsäure zu gleichen Atomgewichten zu den mandelsäuren Salzen. Das Kali- und Natronsalz sind leicht löslich, schwer kristallisirbar. Mandelsaurer Baryt kristallisirt in kleinen, harten, durchsichtigen Prismen. Das Silbersalz erhält man durch Vermischen von mandelsäurem Ammoniak mit salpetersäurem Silberoxyd in Gestalt einer schweren, körnig kristallinischen, weissen, in heißem Wasser löslichen und daraus in feinen Blättchen kristallisirenden, wasserfreien Verbindung.

Benzo-saurer Benzoylwasserstoff.

Entdeckt von Robiquet und Boutron Charlard. Formel $C_{42}H_{36}O_8 = 1$ Atom Benzo-säurehydrat $C_{14}H_{12}O_4$ und 2 Atome Benzoylwasserstoff $C_{28}H_{24}O_4$. Entsteht bei Berührung von feuchtem Chlorgas mit Bittermandel- und Kirschlorbeeröl, auch beim Zusammenbringen des letzteren mit $\frac{1}{3}$ rauchender Schwefelsäure (Laurent).

Darstellung. Man sättigt gewöhnliches blausäurehaltiges Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas und läßt die Mischung ruhig stehen, wo sie nach einiger Zeit sich in einen ziemlich festen kristallinischen Brei verwandelt, den man kalt mit Aether auswäscht.

Eigenschaften. Blendend weißes kristallinisches Pulver, oder kurze, dünne, durchsichtige, sehr glänzende, vierseitige Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in geringer Menge in kaltem Aether, löst sich leicht in Alkohol, der mit Kalihydrat gesättigt ist, zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher nach einiger Zeit benzo-säures Kali kristallisirt;

dieser Körper schmilzt in der Wärme, ist in höherer Temperatur flüchtig ohne Zersetzung.

Erklärung. Feuchtes Chlorgas verwandelt in Berührung mit Benzoylwasserstoff einen Theil davon in Benzoessäurehydrat, das sich im Entstehungsmoment mit Benzoylwasserstoff vereinigt.

Hippursäure.

Entdeckt von J. L. — *Harnbenzoessäure.* Benzamidverbindung mit einer organischen Säure $C_{14}H_{14}O_2N_2 + C_4H_2O_3$ (Fumarsäure? Equisäure? oder von Benzoylwasserstoff $C_{14}H_{12}O_2$, Blausäure $C_2N_2H_2$ und Ameisensäure $C_2H_2O_3$?) Formel der kristallisirten Säure $N_2C_{18}H_{16}O_5 + aq.$ *Vorkommen:* — in dem Urin der grasfressenden Thiere.

Darstellung. Frischer Urin von Pferden oder Kühen wird bei gelinder Wärme, die niemals zum Kochen gehen darf, concentrirt, sodann mit Salzsäure, bis saure Reaction bemerkbar ist, versetzt und der Ruhe überlassen, wo unreine gefärbte Hippursäure kristallisirt. Man reinigt sie entweder durch Behandlung mit Thierkohle, wobei man viel verliert, indem sie aus der Kohle nur schwierig mit heissem Wasser ausziehbar ist, oder indem man durch eine kochendheisse Lösung der unreinen Säure Chlorgas leitet, oder mit etwas Salzsäure vermischt und eine Auflösung von Bleichkalk zusetzt, bis zum Verschwinden des Geruchs und der Farbe.

Eigenschaften. Lange, durchsichtige oder milchweisse, vierseitige, mit zwei Flächen zugeschärfte Prismen, von schwach bitterlichem Geschmack; röthen stark Lackmus; sie schmelzen in der Wärme ohne Gewichtsverlust zu einem ölähnlichen Liquidum, beim Erkalten kristallinisch erstarrend, in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein; es destillirt Benzoessäure und benzoesaures Ammoniak in öligen rothen Tropfen von starkem angenehmen Geruch nach Tonkabohnen über, welche bald fest und kristallinisch werden; der Geruch rührt von einem ölartigen Produkte her; zuletzt entwickelt sich Blausäure und es bleibt eine poröse Kohle. Löst sich in 400 kaltem Wasser, in heissem sehr leicht; löslich in Alkohol und in geringer Menge in Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme ohne Farbe, in höherer Temperatur schwärzt sich die Säure, es sublimirt Benzoessäure unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure verwandelt sie leicht und schnell in Benzoessäure. In Salzsäure ohne Zersetzung löslich. Mit Braunstein und Schwefelsäure gelinde erwärmt zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak und Benzoessäure, mit Bleihyperoxid und Wasser gekocht in Benzamid und Kohlensäure.

(Wenn der Harn längere Zeit sich selbst überlassen bleibt oder kochend abgedampft wird, so erhält man daraus keine Spur Hippursäure, sondern lediglich Benzoessäure.)

Erklärung. Die Hippursäure ist in dem Harn in Verbindung mit einer Salzbasis, Natron oder Ammoniak, vorhanden, aus welcher sie durch starke Mineralsäuren abgeschieden wird.

Hippursäure und Metalloxyde.

Mit den Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Hippursäure zu löslichen kristallisirbaren Salzen. Die Verbindungen dieser Säure mit den schweren Metalloxyden, bis auf hippursaures Eisenoxid, sind schwerlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und daraus kristallisirbar. Das hippursaure Eisenoxid besitzt die Farbe und Beschaffenheit des benzoesauren. Das Silbersalz ist wasserfrei. Alle hippursauren Salze werden durch Säuren zersetzt unter Abscheidung der Hippursäure; mit Kalk- oder Kalihydrat im Ueberschuss geschmolzen entwickeln sie Ammoniak und eine ölige Flüssigkeit (Benzol).

*Zersetzungsprodukte der Benzoylverbindungen.**Benzoeunterschwefelsäure.*

Synon. Benzoeschwefelsäure. Zweibasische Säure. Entdeckt von Mitscherlich. Formel $C_{14}H_8O_3 + S_2O_5 + 2aq.$

Darstellung. Man versetzt eine Auflösung von saurem benzoounterschwefelsaurem Baryt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Ausfällung des Baryts, filtrirt die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und dampft sie über freiem Feuer, zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ab, wo sie kristallisirt.

Bildung. 2 At. Schwefelsäure zerlegen sich mit 1 At. Benzoesäure in Wasser und in Benzoounterschwefelsäure.

Eigenschaften. Kristallinische farblose Masse, zerfließlich in feuchter Luft, von stark saurem Geschmack, verträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von 150° , in höherer tritt Zersetzung ein, wird weder durch Kochen mit Salzsäure noch durch Salpetersäure zersetzt, mit Auflösungen von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium vermischt scheidet sich saurer benzoounterschwefelsaurer Baryt ab.

Benzoeunterschwefelsäure und Metalloide.

Die Benzoounterschwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen, die sogenannten neutralen enthalten 2 Aeq. Metalloxyd, die sauren, bei 100° getrocknet, 1 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. Wasser. Alle Salze dieser Säure hinterlassen nach dem Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat ein Gemenge von schwefligsaurem, schwefelsaurem und kohlen-saurem Kali.

Benzoounterschwefelsaurer Baryt, saurer. *Darstellung:* Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in eine trockne Vorlage, worin kristallisirte Benzoesäure enthalten ist, und umgibt sie mit kaltem Wasser. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit der Benzoesäure zu einer durchscheinenden terpentinähnlichen Masse, die man mit Wasser vermischt, sobald die kristallinische Beschaffenheit der Benzoesäure verschwunden ist. Die saure Flüssigkeit, nachdem sich in der Ruhe die überschüssig vorhandene Benzoesäure abgesetzt hat, neutralisirt man mit kohlen-saurem Baryt, dampft ab und vermischt die Flüssigkeit mit Salzsäure, wo nach dem Erkalten saurer benzoounterschwefelsaurer Baryt herauskristallisirt. Man erhält dieses Salz völlig farblos durch Thierkohle und durch wiederholte neue Kristallisation frei von Salzsäure. — *Eigenschaften:* Schiefe rhombische, farblose, durchsichtige Säulen, meistens Zwillingkristalle, in 20 Th. kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser, enthält 3 Atome (9,6 p. c.) Kristallwasser, was bei 100° weggeht.

Neutralen benzoounterschwefelsauren Baryt erhält man durch Kochen einer Auflösung des sauren Salzes mit kohlen-saurem Baryt; es ist leichter löslich als das saure Salz, schwer in regelmässiger Form zu erhalten, verträgt eine Temperatur von 350° ohne Zersetzung.

Benzoounterschwefelsaures Bleioxyd, neutrales. Durch Vermischen einer kochenden verdünnten Auflösung von neutralem Barytsalz mit essig-saurem Bleioxyd kristallisirt dieses Salz nach dem Erkalten in feinen, weissen, seidenglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln, sehr schwerlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, enthält 2 At. Kristallwasser.

Brombenzoesäure.

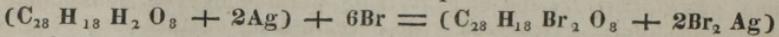
Zweibasische Säure, entdeckt von Peligot. Formel der kristallisirten Säure $C_{18}H_{18}Br_2O_8 + 2aq.$

Darstellung. In ein verschließbares Gefäß bringt man trocknes benzoesaures Silberoxyd und gleichzeitig Brom, was in einer offenen Röhre eingeschlossen ist. Man verschließt diese Vorrichtung und überläßt sie sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Das durch Verdampfen gebildete

Bromgas wird von dem Silbersalz unter Zersetzung absorbirt; sobald röthliche Dämpfe bemerkbar sind, ist die Wirkung beendigt. Man behandelt die Masse mit Aether, welcher die Brombenzoesäure unter Zurücklassung von Bromsilber auflöst. Durch Abdampfen der ätherischen Lösung scheidet sich die Brombenzoesäure in Gestalt einer braunen, öligen Materie ab, die nach einiger Zeit fest und kristallinisch wird, sie enthält meistens etwas Benzoesäure und einen beigemischten öligen Körper, durch den sie gefärbt ist. Man verbindet sie zu weiterer Reinigung mit Kali, entfärbt die Auflösung mit thierischer Kohle, und zersetzt das Kalisalz durch Salpetersäure, wo sich reine Brombenzoesäure abscheidet.

Eigenschaften. Farblose kristallinische Masse, bei 100° schmelzbar, sublimirt bei 250° unter Zurücklassung von Kohle, schwerlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Holzgeist löslich, entzündlich, mit rufsender am Saume grüngelber Flamme verbrennend. Die Auflösungen der Säure schlagen aus salpetersaurem Silberoxid kein Bromsilber nieder.

Erklärung. Wenn Bromdämpfe auf benzoesaures Silberoxid wirken, so wird das Oxid und die Säure zerlegt. Von 2 Atomen Silberoxid treten 2 Atome Sauerstoff an die Elemente der Säure, es entsteht Bromsilber. 1 Aeq. Wasserstoff von 2 Atomen Benzoesäure verbindet sich ferner mit 1 Aeq. Brom und wird als Bromwasserstoffsäure abgeschieden; an die Stelle dieses Aeq. Wasserstoff tritt 1 Aeq. Brom.



Die gebildete wasserfreie Brombenzoesäure verbindet sich, wenn sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure abgeschieden wird, mit 2 At. Wasser.

Brombenzoesäure und Metalloxyde.

Die Brombenzoesäure bildet mit den Alkalien, mit den alkalischen Erden, mit dem Zink, Kobalt, Nickel, Quecksilber und Silberoxid lösliche zum Theil kristallisirbare Salze; das Blei, Kupfer und Quecksilberoxidulsalz sind schwerlöslich; brombenzoesaures Eisenoxid ist unlöslich und hat das Ansehen und die Eigenschaften des benzoesauren Eisenoxids.

Benzol. (Benzin.)

Formel: CH. Wahrscheinliches Atomgewicht: C₁₂H₁₂.

Von Faraday zuerst als Zersetzungsprodukt der Destillation organischer Materien entdeckt, später als Hauptprodukt der Zersetzung der kristallisirten Benzoesäure mit Kalkhydrat in hoher Temperatur von Mitscherlich nachgewiesen.

Darstellung. 1 Th. kristallisirte Benzoesäure wird mit 3 Th. Kalkhydrat aufs innigste gemischt der Destillation unterworfen. Der erhaltene ölige Körper wird durch neue Destillation mit Wasser oder über Kalkhydrat und gebrannten Kalk rein erhalten.

Eigenschaften. Farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherartigem, angenehmem Geruch, siedet bei 86°, spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist 0,85, in Gasform 2,738 bei 15°, erstarrt bei 0° zu einer kristallinischen Masse, bei 7° wieder flüssig werdend, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, wird durch Hydrate von Säuren nicht verändert; Kalium behält, darin aufbewahrt, seinen Glanz. Seinem spec. Gewicht im Gaszustande nach enthält es in einem Vol. 3 Vol. Wasserstoffgas und 3 Vol. Kohlenstoffgas.

Erklärung. Wenn man von 1 At. kristallisirter Benzoesäure die Elemente von 2 At. Kohlenensäure hinwegnimmt, so bleibt Benzol C₁₂H₁₂O₄ - C₂O₄ = C₁₂H₁₂. (S. 670.)

Zersetzungsprodukte des Benzols.

Sulfobenzid. Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel $C_{12}H_{10}SO_2$. *Darstellung*: Benzol wird mit wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht, mit der es sich zu einer zähen Flüssigkeit vereinigt, ohne dafs man besondere Zeichen einer Zersetzung wahrnimmt. In wenig Wasser löst sich die Verbindung auf, bei Zusatz von mehr Wasser schlägt sich Sulfobenzid nieder, was man durch Auflösung in Aether und freiwilliges Abdampfen kristallisirt erhält. *Eigenschaften*: Farbloser und geruchloser, völlig indifferenten Körper, schmilzt bei 100° , kömmt bei höherer Temperatur ins Sieden und sublimirt ohne Zersetzung. *Erklärung*: Bei der Bildung des Sulfobenzids zerlegt sich 1 At. Schwefelsäure mit 1 At. Benzol in 1 At. Wasser und Sulfobenzid.

Sulfobenzidunterschwefelsäure. Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel in den Salzen $C_{12}H_{10}S_2O_5$. Diese Säure ist in der Flüssigkeit enthalten, aus der sich in dem vorhergehenden Sulfobenzid abgeschieden hat; sie entsteht bei Auflösung des Sulfobenzids in Schwefelsäurehydrat und beim Zusammenbringen von rauchender Nordhäuser Schwefelsäure mit Benzol. *Darstellung*: Aus dem sulfobenzidunterschwefelsauren Kupferoxid mit Schwefelwasserstoff. *Eigenschaften*: Sehr saure Flüssigkeit, beim Abdampfen bis zur Syrupconsistenz kristallisirend, verträgt 200° ohne Zersetzung. *Erklärung*: Läßt sich als eine Verbindung von Sulfobenzid mit Schwefelsäurehydrat betrachten, was ihre Bildung erklärt.

Sulfobenzidunterschwefelsaurer Baryt. *Darstellung*: Man setzt zu rauchender Schwefelsäure soviel Benzol als davon aufgelöst wird, wobei man abkühlt, vermischt die erhaltene Auflösung mit Wasser, filtrirt, um das niederfallende Sulfobenzid zu entfernen, und sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt. Durch eine neue Filtration trennt man den gebildeten schwefelsauren Baryt, und erhält nun beim Abdampfen sulfobenzidunterschwefelsauren Baryt in undeutlich kristallinischen Krusten.

Sulfobenzidunterschwefelsaures Kupferoxid. Die so eben beschriebene Auflösung des Barytsalzes wird mit schwefelsaurem Kupferoxid genau zersetzt, wo man unlöslichen schwefelsauren Baryt und in der Auflösung sulfobenzidunterschwefelsaures Kupferoxid erhält, das nach dem Abdampfen und Abkühlen in regelmäßigen und großen Kristallen anschießt. Dieses Salz enthält Kristallwasser, was es bei 170° verliert; es kann auf 220° ohne Zersetzung erhitzt werden.

Nitrobenzid.

Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel: $C_{12}H_{10}N_2O_4$. *Darstellung*: Man bringt in erwärmte rothe rauchende Salpetersäure so lange Benzol, als sich darin auflöst, setzt Wasser zu und läßt erkalten; es schlägt sich Nitrobenzid nieder. *Eigenschaften*: Bei 15° gelbe Flüssigkeit von intensiv süßem Geschmack und zimmtähnlichem Geruch, siedet bei 213° , spec. Gewicht des flüssigen 1,209, des Gases 4,294. Kristallisirt bei $+3^\circ$ in Nadeln, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Löslich in verdünnten Säuren, daraus fällbar durch Wasser, wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, nicht durch Alkalien.

Azobenzid.

Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel: $C_{12}H_{10}N_2$. *Darstellung*: Man löst Nitrobenzid in Alkohol und erwärmt mit trockenem Kalihydrat; die erhaltene rothe Auflösung wird destillirt, wo zuerst Alkohol sodann Azobenzid übergeht, was in einer besondern Vorlage aufgefangen wird. *Eigenschaften*: Große rothe Kristalle, bei 65° schmelzbar, siedet bei 193° . Die Bildung dieses Körpers ist bis jetzt unerklärt.

Chlorbenzol.

Von *Mitscherlich* und *Peligo*t entdeckt. Formel: $C_2H_2Cl_2$ oder $C_{12}H_{12}Cl_{12}$. *Darstellung*: Benzol verwandelt sich in Chlorgas im Sonnenlicht in eine kristallinische Masse von Chlorbenzol. *Eigenschaften*: Farblos, kristallisirbarer, bei 132° schmelzbarer Körper, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 288° . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus letzterem leicht kristallisirbar.

Chlorbenzid.

Entdeckt von *Mitscherlich*. Formel: $C_{12}H_6Cl_6$. *Bildung*: Bei der Destillation des Chlorbenzols trennt sich davon die Hälfte Chlor und Wasserstoff. *Darstellung*: Man destillirt Chlorbenzol mit Kalkhydrat. *Eigenschaften*: Farblose, öartige Flüssigkeit; siedet bei 210° , spec. Gew. des Gases 6,37, der Flüssigkeit bei $7^\circ = 1,457$.

Mit Brom bildet das Benzol ähnliche Verbindungen.

Benzon.

Von *Peligo*t und *Mitscherlich* entdeckt. *Synonyme*: Carbobenzid von *Mitscherlich*. Formel: $C_{13}H_{10}O$. Entsteht bei Destillation des benzoesauren Kalks. (S. 670.) *Darstellung*: Das Produkt der Destillation von benzoesaurem Kalk wird zuerst im Wasserbade, später bis auf 200° erwärmt, solange noch Benzol übergeht, der Rückstand sodann der Destillation unterworfen. Das Destillat ist Benzon, was gewisse Quantitäten Naphthalin aufgelöst enthält; durch eine Erkältung auf $-20^\circ C$. scheidet sich letzteres ab, die darüber stehende Flüssigkeit betrachtet *Peligo*t als reines Benzon. *Eigenschaften*: Farblose oder schwachgelbliche, dickflüssige, öartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser. Wird durch Schwefelsäure und Chlor zerlegt, nicht durch Salpetersäure oder Kalihydrat.

*Zersetzungsprodukte des Benzoylwasserstoffs.**Hydrobenzamid.*

Von *Laurent* entdeckt. Formel: $C_{12}H_{36}N_4$. *Darstellung*: Reinen Benzoylwasserstoff übergießt man in einem verschließbaren Gefäße mit dem 20fachen Vol. concentrirten Aetzammoniaks und erhält die Mischung einige Stunden lang bei einer Temperatur von $40-50^\circ$. Die gebildete weißliche kristallinische Masse wird kalt mit Aether ausgewaschen, wo reines Hydrobenzamid zurückbleibt, was sich durch Auflösen in Alkohol und Verdampfen in gewöhnlicher Temperatur in regelmäßigen Kristallen erhalten läßt. *Eigenschaften*: Regelmäßige, farblose Octaeder oder rhombische Prismen, farb-, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 110° , brennbar mit rufsender Flamme; bei trockner Destillation wird es unter Zurücklassung von Kohle zerlegt; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in geringerer Menge in Aether. Die weingeistige Auflösung wird beim Kochen zerlegt in Ammoniak und Bittermandelöl. Mit Salzsäure gelinde erwärmt, zerfällt es leicht und schnell in Benzoylwasserstoff und Salmiak. Kalihydrat zeigt kaum eine Einwirkung; verändert sich beim Aufbewahren. *Bildung*: 3 At. Benzoylwasserstoff zerlegen sich mit 2 Aeq. Ammoniak in Hydrobenzamid und Wasser $3(C_{14}H_{12}O_2) + N_4H_2 = 6H_2O$ und $C_{12}H_{36}N_4$.

Wenn zur Darstellung des Hydrobenzamids rohes Bittermandelöl anstatt des reinen Benzoylwasserstoffs genommen wird, so erhält man eine gelbliche, harzähnliche Masse, welche ein Gemenge von *Hydrobenzamid*, *Benzhydramid*, *Azobenzoyl* und *Nitrobenzoyl* ist. (*Laurent*; Ann. de chim. et de phys. LXVI. p. 180.)

Benzhydramid. Besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrobenzamid. *Darstellung*: Man kocht die erwähnte harzähnliche Masse mit Aether, wo sich Hydrobenzamid und Benzhydramid löst; das erstere zerlegt sich bei fortgesetztem Sieden in Ammoniak und Benzoylwasserstoff,

das letztere kristallisirt beim Erkalten der Auflösung gemengt mit Azobenzoyl. Man scheidet beide durch Behandlung mit kochendem Alkohol, welcher Azobenzoyl zurückerkältet, und reinigt das Benzhydramid durch neue Kristallisationen in Alkohol. *Eigenschaften*: Kristallisirt in rechtwinklichen oder sechsseitigen Säulen, schmilzt beim Erhitzen zu einer durchsichtigen, nach dem Erkalten nicht kristallinischen Masse, bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle zersetzbar. Wird durch kochende Salzsäure nicht verändert. Die Krystalle des Benzhydramids sind mehrentheils mit andern gemischt, deren Form und Verhalten auf einen von demselben verschiedenen Körper hinweisen.

Azobenzoyl. $C_{12}H_{30}N_4$. Der Rückstand von der Darstellung des Benzhydramids enthält Azobenzoyl und Nitrobenzoyl; man behandelt ihn mit dem 100fachen Gewichte kochenden Alkohols, aus welchem das erstere nach dem Erkalten kristallisirt. *Eigenschaften*: Feines, weißes, kristallinisches, durch die Wärme unter Zurücklassung von Kohle zersetzbares Pulver. Kann seiner Zusammensetzung nach aus Benzoyl entstanden seyn, von welchem sich 3 Atome mit 4 At. Ammoniak in Wasser und Azobenzoyl zerlegt haben; $C_{12}H_{30}O_6 + N_4H_{12} = C_{12}H_{30}N_4 + H_{12}O_6$.

Nitrobenzoyl. $C_{14}H_{10}N_2$. *Darstellung*: Der in kochendem Alkohol unlösliche Rückstand von der Darstellung des Azobenzoyls ist Nitrobenzoyl (Azotide benzoilique). *Eigenschaften*: Geschmackloses, weißes, kristallinisches, in Weingeist sehr schwerlösliches Pulver, wird durch eine hohe Temperatur zerstört. Wird durch Alkalien in einen andern kristallinischen Körper zersetzt.

Benzimid.

Entdeckt von *Laurent*. Formel: $C_{28}H_{22}O_4N_2$. Bestandtheil des rohen Bittermandelöls. *Eigenschaften*: Weißse, geruchlose, flockige, ungemeyn leichte, perlmutterartig glänzende Nadeln und Lamellen, unlöslich in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether, etwas mehr in Holzgeist; schmilzt und erstarrt bei $167^\circ C.$, leicht entzündlich, brennt mit rother, rufsender Flamme, löslich und zersetzbar durch Salpetersäure, Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure; die letztere wird dadurch dunkelindigblau, bei Gegenwart von Feuchtigkeit smaragdgrün, gefärbt. Nach *Laurent* zerfällt es mit Säuren in Ammoniak und Benzoessäure, doch sind seine Versuche, aus Mangel an Materie, als nicht entscheidend über die Natur derselben zu betrachten. Ueber die Art seiner Bildung weiß man nichts, der Formel nach kann es angesehen werden als wasserfreies saures benzoesaures Ammoniak, welches 2 At. Wasser verloren hat.

Isomere Verbindungen des Benzoyls.

Benzoin.

Entdeckt von *Robiquet* und *Boutron Charlard*. Empirische Formel: $C_{14}H_{12}O_2$. Entsteht bei Berührung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Alkalien, nicht mit reinem Benzoylwasserstoff. *Darstellung*: Der Rückstand von der Destillation des rohen Bittermandelöls mit Kalk und Eisenchlorür ist ein Gemenge von Benzoin mit Kalk und Eisenoxidulhydrat; man behandelt ihn mit Salzsäure, welche Eisen und Kalk auflöst, und reinigt das zurückbleibende Benzoin durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle. Rohes Bittermandelöl wird in der Wärme in Kalk- oder Barytwasser vollkommen gelöst und diese Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche mehrere Stunden lang in siedendes Wasser gestellt, wo sie sich mit feinen, Schneeflocken ähnlichen, Kristallen anfüllt, die man durch Auflösen in Alkohol nach dem Abkühlen rein erhält.

Eigenschaften. Klare, farblose, stark glänzende, geruch- und geschmacklose Prismen, bei 120° schmelzbar, in höherer Temperatur ohne Veränderung destillirbar, leicht entzündlich, mit rufsender Flamme brennend, unlöslich in kaltem, wenig in kochendem Wasser, löst sich in ko-

chendem Alkohol leichter als in kaltem. Löslich in Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe, in der Hitze braun, grün, zuletzt schwarz werdend unter Entwicklung von schwefliger Säure, in wässrigen Alkalien nicht löslich; mit Kalihydrat geschmolzen entsteht benzoesaures Alkali unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Von einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol wird es mit violettblauer Farbe gelöst, beim Kochen in Benzilsäure übergehend; wird beim Durchtreiben seines Dampfes durch eine glühende Glasröhre in einen öligen Körper verwandelt vom Geruch des Bittermandelöls, der an der Luft sich in Benzoensäure verwandelt (Benzoylwasserstoff), wird durch Brom zersetzt, Chlorgas entzieht ihm beim Schmelzen Wasserstoff, wodurch es in Benzil übergeht.

Erklärung. Die Rolle, welche die Blausäure bei der Bildung des Benzins durch die Einwirkung der Alkalien auf Benzoylwasserstoff spielt, ist bis jetzt noch dunkel; es ist Thatsache, daß es aus reinem Benzoylwasserstoff nicht hervorgebracht werden kann, daß es aber nach wenigen Stunden entsteht, wenn zu einer heifs erhaltenen Auflösung von Benzoylwasserstoff in Barytwasser sehr wenig Blausäure zugesetzt wird. Nach der Abscheidung des Benzins findet sich in der Flüssigkeit Ammoniak und Benzoensäure, aber nur Spuren von Mandelsäure.

Hydrobenzoinamid. Benzoinamid. Besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrobenzamid. *Darstellung:* Man erwärmt *Benzoin* gelinde mit wässrigem Ammoniak. *Eigenschaften:* Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, destillirbar ohne Zersetzung.

Benzil.

Synon. Benzoyl von *Laurent*; von demselben zuerst erhalten. Empirische Formel: $C_{14}H_{10}O_2$. *Darstellung:* Man leitet über geschmolzenes Benzoin solange Chlorgas, als man noch ein Entweichen von Chlorwasserstoffsäure bemerkt. Die rückbleibende nach dem Erkalten kristallinische Masse wird in heissem Alkohol gelöst, aus dem sich nach dem Erkalten reines Benzil absetzt. Der Rückstand von der Destillation des rohen Bittermandelöls mit Kalk und Eisenchlorür besteht zuweilen aus einem Gemenge von Benzil mit Benzoin, sie lassen sich leicht durch Kristallisation von einander trennen.

Eigenschaften. Grosse schwefelgelbe, durchscheinende, regelmässige sechsseitige Säulen, dem rhomboidalen Systeme angehörend, farblos, geruch- und geschmacklos, schmelzbar bei $90-92^\circ$, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von der Härte des Zuckers, zwischen den Zähnen knirschend, unzersetzt destillirbar, an der Luft erhitzt entzündlich, mit rother rufsender Flamme verbrennend, löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus wieder fällbar durch Wasser, unlöslich und unzersetzbar beim Kochen mit wässriger Kalilauge, löslich unter Zersetzung in einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat mit violettblauer Farbe und in Benzilsäure übergehend.

Benzilsäure.

Entdeckt von *J. L.* Formel: $C_{28}H_{22}O_6 + aq$. *Darstellung:* Man kocht Benzoin oder Benzil mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, worin es sich leicht mit violetter Farbe löst, die beim Kochen wieder verschwindet, setzt von Zeit zu Zeit neue Mengen der frischen Kalilösung zu, und zwar so lange als bei jedem Zusatz sich die Flüssigkeit noch blau färbt, neutralisirt alsdann vorsichtig mit Salzsäure, wo sich etwas harzartige Materie abscheidet, die man von der kochend heissen Flüssigkeit abfiltrirt; man setzt dem Filtrat einen Ueberschufs von Salzsäure zu und läßt erkalten, wo Benzilsäure kristallisirt.

Eigenschaften. Durchsichtige, farblose, glänzende, rhomboedrische Kristalle, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, beim Erkalten der Auflösung der harzhaltigen Säure wird die Flüssigkeit vor der Kristallbildung trübe milchähnlich, schmelzbar bei 120° , nicht flüchtig, in

höherer Temperatur sublimirt Benzoesäure, es entwickelt sich ein veilchenblau gefärbter Dampf und es bleibt Kohle zurück. Kalt mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung färbt sich diese lebhaft carminroth.

Ausser dem Silbersalze, was man in Gestalt eines weissen kristallinischen, im Wasser unlöslichen, Niederschlags erhält, sind keine Verbindungen dieser Säure bekannt; in diesem Salz ist das Hydratwasser der Säure durch ein Aequivalent Silberoxid ersetzt.

Erklärung. Wenn man zu 2 At. Benzil die Elemente von 2 At. Wasser hinzurechnet, so hat man die Zusammensetzung der Benzilsäure, in welcher letzteren 1 At. Wasser als Hydratwasser zu betrachten ist, indem es durch Metalloxide vertreten werden kann. Die Menge der erwähnten harzartigen Materie, die sich gleichzeitig mit dieser Säure bildet, ist gering und steht wahrscheinlich damit in keiner Beziehung. An der Bildung der Benzilsäure aus Benzoin scheint der Sauerstoff der Luft wesentlichen Antheil zu haben, doch sind alle diese Vorgänge noch nicht gehörig erforscht.

Azobenzoid. $C_{42}H_{55}N_2$? Bittermandelöl, was durch Dampf-Destillation aus bittern Mandeln per descensum dargestellt war, gab mit Ammoniak zusammengestellt einen braunen, zähen Körper, der durch Alkohol und Aether von allem Löslichen befreit, Azobenzoid zurückliefs. Weifser, pulverförmiger, nicht kristallinischer Körper; zerlegbar durch Hitze (*Laurant*).

In die Benzoylreihe gehörende Verbindungen.

Amygdalin.

Von *Robiquet* und *Boutron Charlard* entdeckt. Formel im wasserfreien Zustande $C_{40}H_{54}N_2O_{22}$. Bestandtheil der bitteren Mandeln und der Beeren des Kirschlorbeers (*Winkler*). *Darstellung:* Bittere Mandeln werden feingepulvert und zur Entfernung des fetten Oels zwischen heifsen Eisenplatten ausgepresst. Die rückständige Kleie kocht man wiederholt mit Weingeist von 93—94 p. c. aus, destillirt von den erhaltenen Abkochungen den Weingeist, am besten im Wasserbade, ab, verdünnt den syrupartigen Rückstand mit Wasser, setzt etwas Hefe hinzu und überlässt ihn an einem warmen Orte sich selbst. Nach dem Aufhören der bald eintretenden Gährung filtrirt man die Flüssigkeit, dampft sie im Wasserbade zur Syrupconsistenz ab und mischt sie mit Alkohol von 94 p. c. Alles Amygdalin schlägt sich beinahe vollständig in Gestalt eines weissen kristallinischen Pulvers nieder. Man presst es aus und reinigt es durch neue Kristallisationen aus Alkohol.

Eigenschaften. Aus Alkohol kristallisirt stellt das Amygdalin seiden glänzende Schuppen oder kurze Nadeln dar, geruchlos, von schwach bittermandelartigem Geschmack, einer höheren Temperatur ausgesetzt zerlegt es sich unter Aufblähen mit einem Geruch nach Weifsdornblüthe und hinterlässt eine voluminöse Kohle; kaum löslich bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreiem Alkohol, in kochendem leichter; die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle enthalten Alkohol, den es an der Luft verliert. In Wasser löst es sich leicht und in großer Menge, eine bei 40° gesättigte Auflösung giebt beim Erkalten große, seidenartig glänzende, durchsichtige Prismen, welche 6 Atome (10,57 p. c.) Wasser enthalten, wovon sie über concentrirter Schwefelsäure 2 Atome (3,52 p. c.) verlieren. In trockenem Chlorgas bleibt es unverändert, in feuchtem wird es zersetzt, indem es aufschwillt und ein weifses, nicht in Wasser und Alkohol lösliches Pulver hinterlässt, was nicht untersucht ist. Bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, oder mit Braunstein und Schwefelsäure, zerfällt es in Ammoniak, Benzoylwasserstoff, Benzoesäure, Ameisensäure und Kohlensäure, welche letzteren bei der Destillation übergehen; mit ätzenden Alkalien wird es zerlegt in amygdalinsäure Salze und Ammoniak, mit übermangansaurem Kali zerfällt es in cyansaures und benzoesaures Kali.

Erklärung. Das Amygdalin ist in den bittern Mandeln fertig gebildet enthalten und wird durch Weingeist neben Zucker daraus aufgenommen; letzterer verhindert die Kristallisation des Amygdalins, welche Schwierigkeit durch Gährung hinweggeräumt wird. Man erhält 3 — 4 p. c. Amygdalin.

Amygdalinsäure.

Von *W.* und *J. L.* entdeckt. Formel der wasserhaltigen: $C_{40}H_{52}O_{24}$ + aq. *Darstellung:* Man löst Amygdalin in Barytwasser und erhält die Auflösung so lange im Sieden, als noch Ammoniak entwickelt wird; man schlägt alsdann allen Baryt mit Schwefelsäure nieder und dampft im Wasserbade ab. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, nicht kristallinische Masse, von angenehm saurem Geschmack, zerfließt an feuchter Luft, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird mit Salpetersäure oder mit Manganhypoxid und Schwefelsäure erwärmt zerlegt, wobei Benzoylwasserstoff, Ameisensäure und Kohlensäure sich entwickeln. Bildet mit allen Basen lösliche Salze, mit Bleioxid ein basisches unlösliches Salz; sie sind sehr wenig untersucht. In dem trocknen amygdalinsäurehaltigen Salz ist das in obiger Formel angeführte Kristallwasser durch 1 At. Baryt ersetzt.

Anhang zu den Benzoylverbindungen.

Blausäurehaltige Auflösung von Benzoylwasserstoff in Wasser.

Bittermandelwasser.

§. 68. *Darstellung.* Der Rückstand von 2 Pfund durch Auspressen zwischen heißen Eisenplatten von allem fetten Oel befreiten bittern Mandeln wird in einem verschließbaren Destillirapparate mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nach zwölfstündiger Digestion der Destillation unterworfen. (Um das Anbrennen zu vermeiden geschieht diese am zweckmäßigsten durch Dampfdestillation oder in einem Bade von Chlorcalcium.) Von dem Destillate werden zwei Pfund aufgefangen. (*Geiger.*)

§. 69. *Eigenschaften.* Weislich trübe Flüssigkeit von starkem Geruch und Geschmack nach Blausäure und Bittermandelöl; meistens setzt sich daraus in der Ruhe eine gewisse Quantität Oel ab (blausäurehaltender Benzoylwasserstoff). Nach 24 Stunden wird sie klar und wird oft in lufthaltenden Flaschen wieder trübe. Enthält frisch bereitet in der Unze $1\frac{1}{4}$ Gran wasserfreie Blausäure, dieser Gehalt vermindert sich sehr schnell mit der Dauer des Aufbewahrens. (Dieses Wasser besitzt die Eigenthümlichkeit, daß sein Blausäuregehalt durch directen Zusatz von salpetersaurem Silberoxid nicht abcheidbar ist, sie erfolgt vollkommen, wenn das Wasser mit salpetersaurem Silberoxid und Ammoniak versetzt und das Ammoniak nach einiger Zeit mit Salpetersäure neutralisirt wird, wo sich Cyansilber niederschlägt. Eine Auflösung von reinem Benzoylwasserstoff, dem man Blausäure zusetzt, verhält sich auf dieselbe Weise. Mit Salzsäure vermischt abgedampft liefert dieses Wasser einen Rückstand von Salmiak und Mandelsäure.)

Wird als Arzneimittel angewendet; ist giftig.

Kirschchlorbeerwasser.

§. 70. *Darstellung.* 2 Theile frische Blätter von *Prunus Lauro-cerasus L.* werden mit Wasser der Destillation unterworfen und 3 Theile des Destillats aufgefangen. Verhält sich wie das Bittermandelwasser und dient zu demselben Gebrauche.

Die meisten Pharmacopoen schreiben zur Darstellung beider Wasser einen Zusatz von Weingeist zu, welcher vor der Destillation zwecklos und nachtheilig ist; dem dargestellten Wasser zugesetzt hindert der Weingeist hingegen das Trübwerden, giebt aber alsdann leicht Veranlassung zum Sauerwerden.

Bildung des Benzoylwasserstoffs aus bittern Mandeln.

Das Weisse der süßen sowie der bittern Mandeln besteht zum großen Theil aus einer Materie, welche in hohem Grade ausgezeichnet ist durch eine eigenthümliche Zersetzung, die sie bei Gegenwart von Wasser und Amygdalin selbst erleidet und auf Amygdalin hervorbringt. *W.* und *J. L.* bezeichneten diese Materie mit *Emulsin*. *Robiquet* hat diese Substanz isolirt und *Synaptase* genannt. Sie ist im Wasser löslich, wird durch Weingeist in weissen Flocken gefällt, die sich wieder in Wasser lösen, wird weder durch Säuren noch durch essigsäures Bleioxid gefällt, wird bei 60° coagulirt wie Eiweiß, enthält Stickstoff und zerlegt sich mit Alkalien gekocht in Ammoniak und eine neue Säure. Löst man 10 Theile Amygdalin in 100 Theilen Wasser und setzt eine Emulsion von süßen Mandeln oder eine Auflösung von 1 Th. Synaptase in 10 Wasser hinzu, so geht augenblicklich die erwähnte Veränderung vor sich, das Gemisch wird in reflectirtem Lichte schwach opalisirend ohne seine Klarheit zu verlieren; man bemerkt in der Mischung den Geruch nach Bittermandelöl, und bei der Destillation geht mit dem Wasserdampfe Blausäure und Benzoylwasserstoff über. Der Rückstand ist trübe von coagulirter Synaptase, er liefert abgedampft eine sehr süße Flüssigkeit, welche kristallisirbaren Zucker enthält, nach der Zerstörung dieses Zuckers durch Gährung findet man im Rückstand eine nicht flüchtige Säure. Die Menge des Zuckers ist größer, als das Amygdalin seinen Bestandtheilen nach enthalten kann; an seiner Bildung scheinen die Elemente des Synaptas wesentlichen Antheil zu haben.

Die vollständige Zersetzung ist abhängig von der Menge des Wassers, worin Amygdalin und Synaptase gelöst sind; beträgt sie weniger, als der abgeschiedene Benzoylwasserstoff bedarf, um davon gelöst zu werden, so bleibt eine entsprechende Menge Amygdalin unzersetzt. Coagulirtes Synaptas hat keine bemerkbare Wirkung auf Amygdalin.

Diese Thatsachen erklären eine Reihe von Erscheinungen, die man schon lange kennt. In den frischen bittern Mandeln ist Synaptas neben Amygdalin und fettem Oel in einer Weise enthalten, dafs die beiden ersteren auf einander keine Wirkung ausüben können. Durch die Entfernung des Wassers beim Trocknen der Mandeln wird jeder Wirkung dieser Art eine Grenze gesetzt. Beim Pressen der zerriebenen Mandeln wird das fette Oel getrennt, und beim Behandeln der Kleie mit siedendem Weingeist löst sich das Amygdalin auf, während Synaptas coagulirt wird.

Wird die Bittermandelkleie mit Wasser befeuchtet, so geht augenblicklich die oben beschriebene Zersetzung vor sich; man bemerkt Geruch und Geschmack von Blausäure und Bittermandelöl; wird eine Emulsion mit wenig Wasser davon gemacht, so bleibt eine Portion Amygdalin unzersetzt; man kann es durch Zusatz von Weingeist von den darin unlöslichen Materialien trennen und kristallisirt erhalten. Ist die Quantität Wasser hinreichend, so findet sich nach einiger Zeit kein freies Amygdalin mehr vor.

Läßt man die Bittermandelkleie in siedendes Wasser fallen, so wird das Synaptas in den Zustand versetzt, wo es aufhört zersetzend zu wirken, man erhält bei der Destillation keine Spur von Blausäure oder Bittermandelöl.

Bei der Destillation der Bittermandelkleie zum Behuf der Darstellung des Oels und der in der Arzneikunde gebräuchlichen destillirten Wasser muß aus den angeführten Gründen die Bittermandelkleie mit etwa 20 Th. lauwarmen Wassers angerührt und dieses Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen bleiben.

100 Theile Amygdalin geben 47 Theile rohes Bittermandelöl, was 5,9 wasserfreie Blausäure enthält, und 17 Gran Amygdalin in einer Unze Mandelmilch von süßen Mandeln gelöst, giebt eine Flüssigkeit, worin 1 Gran wasserfreie Blausäure enthalten ist; diese Mischung ist als Arzneimittel in Vorschlag gebracht worden. Da Benzoylwasserstoff und Blausäure vor allen andern Materien ausgezeichnet sind durch ihre Neigung in Berührung mit Wasser und Luft neue Verbindungen einzugehen, oder sich in neue Produkte zu zerlegen, so ist das destillierte Bittermandelwasser ein je nach der Dauer der Aufbewahrung höchst veränderliches Arzneimittel.

Die Blätter des Kirschlorbeers scheinen ebenfalls Amygdalin zu enthalten neben einem Körper, welcher bei der Destillation derselben mit Wasser auf eine ähnliche Weise darauf zersetzend einwirkt wie Synaptas, indem das destillierte Kirschlorbeerwasser die nämlichen Bestandtheile enthält wie das destillierte Bittermandelwasser.

Das Amygdalin enthält in 1 Atom die Elemente von 1 Aeq. Blausäure, 2 Aeq. Benzoylwasserstoff, 1 At. Zucker ($C_6H_{10}O_5$), 2 Aeq. Ameisensäure und 7 Atome Wasser; die Amygdalinsäure die Elemente von 2 At. Benzoylwasserstoff, 1 At. Zucker, 3 Aeq. Ameisensäure und 6 At. Wasser. *Robiquet* machte neuerdings (*Journal de pharm.* 1838 S. 328) ein Verfahren bekannt, nach welchem man den eigenthümlichen Stoff aus den süßen Mandeln, nämlich das Synaptas, dem die Eigenschaft angehört, das Amygdalin in Berührung mit Wasser zu zerlegen, auf folgende Weise gewinnt. Durch Pressen von allem fetten Oel möglichst befreite süße Mandeln werden in ihrem doppelten Gewicht Wasser vertheilt und nach zweistündiger Maceration einem steigenden Druck in einer Presse unterworfen. Man filtrirt die erhaltene Flüssigkeit, setzt Essigsäure hinzu so lange sich ein dicker weißer Niederschlag, von sogenanntem vegetabilischem Eiweiß, bildet, vermischt sie sodann mit essigsaurem Bleioxid zur Abscheidung des Gummi's, und erhält auf diese Weise eine Flüssigkeit, worin freie Essigsäure, essigsaures Bleioxid, Zucker und Synaptas allein enthalten sind; durch Schwefelwasserstoffgas entfernt man das Bleioxid und schlägt sodann durch Weingeist das Synaptase nieder, Zucker und freie Essigsäure bleiben aufgelöst. Man wäscht den Niederschlag mit Alkohol und trocknet ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Nach dem Trocknen stellt das Synaptas eine gelblichweiße, hornartige, harte, brüchige, undurchsichtige, poröse Masse dar, sehr löslich in kaltem Wasser, die wässerige Auflösung zerlegt sich sehr bald von selbst, sie wird trübe, es bildet sich darin ein weißer Niederschlag und sie nimmt einen Fäulnißgeruch an. In der frischen Auflösung bewirkt Iodtinktur eine intensive rosenrothe Färbung, ohne Niederschlag. Die Zusammensetzung dieser Materie ist noch nicht ausgemittelt.

Wenn einer Emulsion von süßen Mandeln mit Aether alles fette Oel entzogen wird, so erhält man eine klare dickliche Flüssigkeit, welche mit Alkohol vermischt, einen dicken weißen Niederschlag fallen läßt, welcher zu einer durchscheinenden hornartigen Masse austrocknet, es ist dies der Körper, welcher von *W.* und *J. L. Emulsin* genannt wurde, der aber, wie es nach der Darstellungsmethode von *Robiquet* scheint, vegetabilisches Eiweiß eingemengt enthält. *Richardson* und *Thomson* haben dieses Emulsin analysirt und darin in zwei Analysen gefunden:

Kohlenstoff	49,025	—	48,555
Wasserstoff	7,788	—	7,677
Sauerstoff	24,277	—	25,026
Stickstoff	18,910	—	18,724
	100,000	—	100,000

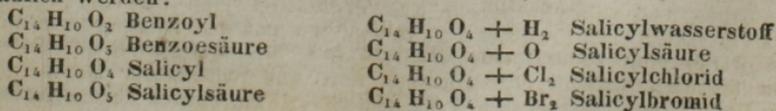
Mit Baryt oder kaustischen Alkalien gekocht entwickelt dieser Körper reichlich Ammoniak.

Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung der Benzoylverbindungen.

In dem Vorhergehenden sind die Benzoylverbindungen nach einer Ansicht entwickelt worden, die sich auf eine natürliche Weise an das Verhalten der einfachen Radikale anschliesst, mit den Abweichungen und Verschiedenheiten jedoch, die in der Zusammengesetztheit des Benzoyls begründet liegt und an und für sich vorausgesetzt werden müssen. Das Bittermandelöl läßt sich übrigens auch als eine Verbindung von 2 At. Benzoesäure mit einem Kohlenwasserstoff betrachten, der nach der Formel $C_{14}H_{10} + 6H$ zusammengesetzt ist. Das eigentliche Radikal der Benzoylverbindungen wäre hiernach ein nach der Formel $C_{14}H_{10}$ zusammengesetzter Kohlenwasserstoff, die Benzoesäure wäre die höchste Oxidationsstufe $C_{14}H_{10} + O_3$, und in dem Bittermandelöl die, diesem Oxide correspondirende, Wasserstoffverbindung enthalten; das Benzoylchlorid würde nach dieser Ansicht eine Verbindung seyn von 2 At. Benzoesäure mit dem correspondirenden Chlorid dieses Radikals $2C_{14}H_{10}O_3 + C_{14}H_{10}Cl_6$. In der anorganischen Chemie existiren in dem chromsauren Chromchlorid, molybdänsauren Molybdänchlorid analoge Verbindungen. Es ist schwer, nach dieser von *Dumas* zuerst aufgestellten Vorstellung sich Rechenschaft über die Bildung des Hydrobenzamid, des Benzamid und anderer Verbindungen zu geben. *Mitscherlich* betrachtet die sublimirte Benzoesäure als eine wasserfreie Säure, welche aus 2 At. Kohlensäure und 1 At. Benzol ($C_{12}H_{12}$) besteht, bei dem Zusammenbringen mit einer Base würden nach ihm 2 At. Wasserstoff aus dem Benzol sich mit 1 At. Sauerstoff aus der Kohlensäure zu Wasser verbinden, und ein wasserfreies benzoesaures Salz würde Benzid ($C_{12}H_{10}$) und wasserfreie Oxalsäure (C_2O_3) enthalten. Es fehlen alle Beweise, um einer oder der andern dieser Meinungen eine vorzugsweise Gültigkeit zu geben.

Salicyl.

Unter dem Namen *Salicylwasserstoff* beschrieb *Piria* eine eigenthümliche Säure, welche von ihm als Zersetzungsprodukt des *Salicins* in dem Laboratorium des Herrn *Dumas* entdeckt wurde. Das Interesse, welches dieser Körper durch seine ungewöhnlichen Eigenschaften erregte, wurde dadurch ausnehmend gesteigert, daß *Dumas* es sehr wahrscheinlich zu machen wufte, daß dieser Körper identisch sey mit dem einen Bestandtheile eines ätherischen Oels, welches *Pagenstecher* zuerst durch Destillation der Blüten der *Spiraea Ulmaria* erhielt und der von *Löwig* als *Sproylwasserstoffsäure* beschrieben wurde. Durch genaue Analysen von *Ettling* wurde die Identität beider Materien ausser allen Zweifel gestellt. Die Zusammensetzung dieser aus Salicin erhaltenen öligen Säure, so wie der Säure aus dem Oel der *Spiraea Ulmaria*, ist nach *Piria* und *Ettling* dieselbe, wie die der kristallisirten Benzoesäure. Diese Säure verbindet sich mit den Basen zu Salzen, welche die Zusammensetzung der benzoesauren Salze besitzen; allein die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften ist so groß, daß sie mit einander nicht verwechselt werden können. Aus dem Verhalten der Säure gegen Chlor und ätzende Alkalien schloß *Dumas*, daß sie ein Radikal enthalte, was als eine höhere Oxidationsstufe des Benzoyls angesehen werden könne; dieses Radikal bilde mit Wasserstoff die *Salicylwasserstoffsäure*, mit Sauerstoff die *Salicylsäure*; beim Zusammenbringen mit Chlor, Brom und Iod werde der Wasserstoff dieser Säure ersetzt durch ein Aequivalent von diesen einfachen Körpern, eine Zersetzungsweise, welche er vergleicht mit der Bildung des Benzoylchlorids aus Bittermandelöl; diese Ansicht wird in den folgenden Formeln anschaulich werden:



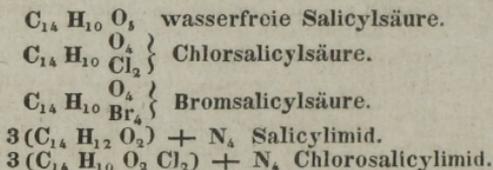
Wenn man lediglich die Zusammensetzung dieser Verbindungen ins Auge faßt, so erscheint diese Ansicht ausserordentlich wahrscheinlich; sie ist, was hier bemerkt zu werden verdient, von *Löwig* für die Constitution des Oels der Spir. ulmaria mehrere Jahre früher, ehe man den Zusammenhang beider auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Stoffe ahnen könnte, aufgestellt worden, obwohl sich später seine analytischen Resultate nicht bestätigten. Aus den neueren Untersuchungen über die Zusammensetzung vieler von organischen Säuren gebildeten Salze ergibt sich, daß sehr viele, vielleicht alle diese Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden müssen; obwohl wir also der Ansicht von *Dumas* den Vorzug geben, so haben wir es doch für nützlich gehalten, bis zur Entscheidung dieser wichtigen Fragen in der Beschreibung aller dieser Körper die Form beizubehalten, welche man in der anorganischen Chemie gewöhnt ist.

Die Formel der Salicylwasserstoffsäure wird hiernach $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$, sie wäre isomerisch mit der Benzoesäure; wir bezeichnen sie als das *Hydrat der salicyligen Säure*. Diese Säure besitzt ihrem Verhalten nach einen doppelten Charakter: gegen Basen spielt sie die Rolle einer starken Säure und gegen Ammoniak und Salzbilder verhält sie sich genau wie Benzoylwasserstoff.

Aus dem Verhalten dieser Säure und der Chlorverbindung gegen Ammoniak und aus ihrer Fähigkeit, mit Kali und Natron saure Salze zu bilden, scheint nun hervorzugehen, daß die salicylige Säure zu der Benzoesäure in der nemlichen Beziehung stehe, wie die Knallsäure oder Cyanursäure zu der Cyansäure; in der Art also, daß als Wasserstoffsäuren betrachtet, die salicylige Säure das *zweifache Radikal* der Benzoesäure mit 4 oder das *dreifache Radikal* derselben in Verbindung mit 6 At. Wasserstoff enthalten würde.

Als Sauerstoffsäure angesehen wäre die Benzoesäure eine *einbasische*, die salicylige Säure eine *zwei-* oder *dreibasische* Säure.

Die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors und Broms auf salicylige Säure entstehen, entbehren durchaus den Charakter der Verbindungen von Chlor mit Radikalen, indem das Chlor oder Brom darin nicht ersetzt werden können durch andere einfache Körper; sie lassen sich betrachten als Salicylsäure, in welcher ein Aequivalent Sauerstoff vertreten ist durch 1 Aeq. Chlor oder Brom; sie besitzen in der That den Charakter der Säuren.



Salicylige Säure.

Synonyme: Salicylsäure, Salicylwasserstoff, Spiroylwasserstoffsäure (Löwig). Formel: $C_{14}H_{10}O_5 + aq$. Entdeckt von *Pagenstecher* in dem flüchtigen Oel der Spiraea ulmaria, als Zersetzungsprodukt des Salicins von *Piria*, welcher letztere seine Natur und Zusammensetzung ausmittelte. Die Identität beider wurde durch *Dumas* höchst wahrscheinlich gemacht, durch die Analyse der Säure aus dem Spiraea-Oel durch *Ettling* bewiesen.

Darstellung. Das flüchtige Oel der Blüten der Spiraea Ulmaria wird mit etwas überschüssiger verdünnter Kalilauge der Destillation unterworfen, so lange noch das Destillat Oeltröpfchen enthält. Die rückständige Auflösung von salicyligsaurem Kali übersättigt man nun mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt aufs neue, wo mit den Wasserdämpfen salicylige Säure übergeht. Oder nach *Piria*: Man unterwirft eine Mischung von Salicin, saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure der Destillation. Am besten 1 Th. Salicin, 1 Th. saures chromsaures Kali,

2½ Th. Schwefelsäurehydrat und 20 Th. Wasser. In einem Theil des letzteren löst man vorher das Salicin auf, mit dem andern Theil verdünnt man die Schwefelsäure und mischt alles in einer Retorte, worauf sich unter Selbsterhitzung ein gelindes Brausen zeigt, nach dessen Aufhören man die Destillation beginnt. ½ Pfund Salicin giebt etwa 2 Unzen salicylige Säure. (*Ettling*.) Die Destillate enthalten in beiden Fällen salicylige Säure, welche sich aus der wässerigen Flüssigkeit absetzt; sie wird durch Waschen mit etwas Wasser und durch Rectifikation über Chlorcalcium gereinigt.

Eigenschaften. Farblose oder schwachgelbliche, ölarartige, entzündliche, mit rufsender Flamme brennende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von 1,1731 spec. Gewicht, siedet bei 196,5° (aus Salicin dargestellt, *Piria*), (das Oel der Spiraea ulmaria siedet bei 182° *Ettling*), wird bei -20° fest (*Löwig*), von brennendem Geschmack und aromatisch angenehmen Geruch, mischbar mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen, löst sich ziemlich leicht in Wasser, die Auflösung röthet die Lackmuspinktur und entfärbt sie später, Lackmuspapier wird davon anfangs grün gefärbt, später gebleicht. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Säure zersetzt, mit Chlor und Brom zusammengebracht wird der Säure 1 Aequivalent Wasserstoff entzogen, welche Salzsäure und Bromwasserstoffsäure bilden, und durch 1 Aeq. Chlor oder Brom ersetzt; es entsteht Chlorsalicylsäure, Bromsalicylsäure. Mit Kalihydrat im Ueberschuss behandelt entwickelt das Hydrat der salicyligen Säure Wasserstoffgas, es entsteht Salicylsäure. Mit Kalium gelind erwärmt entwickelt sich ebenfalls Wasserstoffgas unter Bildung von salicyligsaurem Kali.

Salicylige Säure und Basen.

Die salicylige Säure vereinigt sich mit den Metalloxiden zu den salicyligsauren Salzen, indem ihr Hydratwasser ersetzt wird durch 1 Aeq. Metalloxid. Die Verbindungen der salicyligen Säure mit den Alkalimetallen und Ammoniak sind löslich und besitzen eine alkalische Reaction, alle übrigen unlöslich; die meisten dieser Verbindungen sind gelb und enthalten Kristallwasser. Eine Auflösung von Salicylwasserstoffsäure färbt Eisenoxydsalze violettroth, die Farbe verschwindet nach einiger Zeit; in essigsaurem Kupferoxyd bringt sie einen grünen Niederschlag hervor. Alle Verbindungen der Salicylwasserstoffsäure werden durch stärkere Säuren unter Abscheidung der Salicylwasserstoffsäure zersetzt.

Salicyligsaures Ammoniak.

Salicyligsaures Ammoniumoxyd. Wahrscheinliche Formel: $C_{14}H_{10}O_5 N_2 H_8 O$. *Darstellung:* Man übergießt Salicylwasserstoffsäure mit concentrirtem Ammoniak. *Eigenschaften:* Feste gelbe Masse, geschmacklos, von schwachem Rosengeruch, im Wasser und Alkohol sehr wenig mit gelber Farbe löslich, in heissem Alkohol leicht; nach dem Erkalten der gesättigten Lösung erhält man zarte, durchsichtige, büschelförmig vereinigte Nadeln von hellgelber Farbe. Zersetzt sich im feuchten Zustande leicht, wird schwarz, halbflüssig, entwickelt Ammoniak und einen durchdringenden Geruch nach Rosen. (*Löwig*.) Trockne salicylige Säure absorbiert leicht trocknes Ammoniakgas, die Verbindung ist nach *Ettling* aus 3 At. salicyliger Säure und 2 Aeq. Ammoniak zusammengesetzt (in 100 Th. 91,1681 Säure und 8,8319 Ammoniak).

Salicylimid. Formel: $C_{42}H_{36}O_6 N_4$. Löst man salicylige Säure in ihrem dreifachen Volum Weingeist und setzt tropfenweise Aetzammoniak zu, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen Brei von feinen gelben Nadeln. Bei schwacher Erwärmung lösen sich die Kristalle vollständig auf und es bilden sich in dieser Auflösung bei ruhigem Stehen goldgelbe, glänzende, durchsichtige Prismen, welche im trocknen Zustande hart und pulverisirbar sind. Bei der Bildung dieses Körpers zerlegen sich 3 At. salicyliger Säure (als dreibasische Säure betrachtet 1 Atom der Säure) mit 2 Aeq. Ammoniak unter Abscheidung von 6 At. Wasser. Die weingeistige

Flüssigkeit, in der sich dieser Körper gebildet hat, ist nicht mehr vermögend, selbst nicht bei Siedhitze, die gebildeten Kristalle wieder aufzulösen; sie bedürfen eines dreimal größeren Volumens Alkohol. Dies scheint zu beweisen, dafs sich im Anfang salicylignsaures Ammoniak bildet, welches, leicht in Weingeist löslich, bei längerer Berührung mit Ammoniak und langsamer Ausscheidung in Salicylimid übergeht. Durch trockne Destillation wird dieser Körper unter Rücklassung von Kohle zersetzt. Durch Säuren und Alkalien wird er zerlegt in salicylige Säure und Ammoniak; er ist in kaltem und siedendem Wasser unlöslich. (Ettling.)

Salicylignsaures Kali. Neutrales. Formel: $C_{14}H_{10}O_5 + KO$. Salicylige Säure erstarrt, mit Kalilauge zusammengebracht, zu einer gelben glimmerartigen Masse von salicylignsaurem Kali; man stellt es am besten dar, indem man in eine warme Auflösung von Kalihydrat in Alkohol Salicylwasserstoffsäure bringt und erkalten läßt, wo sich die Verbindung rein in beinahe farblosen, vierseitigen, perlmutterglänzenden Tafeln abscheidet. Es ist sehr löslich im Wasser, schwärzt sich im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt; es enthält Kristallwasser, was es bei 100° verliert.

Saures. Formel $2C_{14}H_{10}O_5 + \begin{matrix} KO \\ aq \end{matrix}$ } Löst man das neutrale Salz in heifsem Alkohol und setzt salicylige Säure hinzu, so kristallisirt beim Erkalten saures Salz in gelblichweißen, feinen, langen, glänzenden Nadeln. Im trocknen Zustande wird es bei 120° gelb. Zerlegt sich mit Wasser in Säure, die sich abscheidet, und in neutrales Salz.

Salicylignsaures Natron, Kalk, Baryt und Magnesia können direct hervorgebracht werden, ihre Eigenschaften sind die der Kaliverbindung; das salicylignsaure Natron enthält 2 At. Kristallwasser, was es bei 120° abgibt, das Natron bildet ebenfalls ein saures, in feinen, glänzenden Nadeln kristallisirendes Salz; salicylignsaures Kupferoxid ist wasserfrei, von grüner Farbe; die Zink- und Quecksilberverbindungen sind gelb und unlöslich.

Salicylignsaures Bleioxid. Basisches. Löst man salicylige Säure in schwachem Alkohol und setzt der kochenden Flüssigkeit essigsäures Bleioxid zu, so setzt sie beim Erkalten salicylignsaures Bleioxid ab, welchem eine gewisse Menge Säure anhängt, die man durch kochenden Alkohol hinwegnehmen kann. *Eigenschaften:* Citrongelbes Pulver, was beim Erhitzen sich unter Wasser- und Säureverlust aufbläht, unlöslich im Wasser. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{14}H_{10}O_5 + 2PbO$ ausgedrückt. Fällt man basisch essigsäures Bleioxid mit salicylignsaurem Säure, so erhält man ein säurefreies gelbes Pulver von derselben Zusammensetzung.

Salicylignsaures Silberoxid. Silberoxid löst sich in wässriger salicylignsaure Säure, wie es scheint unter Zersetzung, auf. (Löwig.) Ist darauf ohne bemerkbare Wirkung. (Ettling.) Vermischt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxid mit salicylignsaurem Kali, so entsteht ein grün-gelber Niederschlag, der sich beim Erhitzen ohne Gasentwicklung reducirt, indem das Gefäß mit glänzendem metallischem Silber überzogen wird.

Salicylsäure.

Die Salicylige Säure verhält sich gegen Kalihydrat im Ueberschufs wie Benzoylwasserstoff, es entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich eine Säure, welche im wasserfreien Zustande nach der Formel $C_{14}H_{10}O_5$ zusammengesetzt ist. Ihre Eigenschaften und Verbindungen sind von dem Entdecker (Piria) nicht näher angegeben worden.

Chlorsalicylsäure.

Salicylchlorid. Chlorspiroyl. Formel: $C_{14}H_{10}O_5 \begin{matrix} \\ Cl_2 \end{matrix}$ } *Darstellung:* Man leitet trocknes Chlorgas durch wasserfreie salicylige Säure so lange sich noch Chlorwasserstoffsäure entwickelt, nach dem Erkalten wird die Verbindung fest und kristallinisch; man reinigt sie durch Kristallisation aus

der warm gesättigten Lösung in Alkohol. *Eigenschaften*: Schwachgelbliche, schiefe rhombische Tafeln, von Perlmutterglanz, von eigenthümlich aromatischem Geruch, schmelzbar und flüchtig ohne Zersetzung, entzündlich, mit grüner Flamme verbrennend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und daraus kristallisirbar. Verbindet sich ohne Zersetzung mit Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Die weingeistige Lösung giebt mit essigsäurem Kupferoxid einen grüngelben, mit essigsäurem Bleioxid einen gelben Niederschlag; Eisenoxidsalze werden davon schwarzblau gefärbt. Beim Erhitzen mit Kalium wird es unter Feuerentwicklung zersetzt. Durch Ammoniakgas wird es in Chlorosalicylimid verwandelt.

Durch ihre Fähigkeit, sich mit Basen zu vereinigen, und seine Unzersetzbarkeit durch diese Körper, unterscheidet sich diese Chlorverbindung wesentlich von allen analogen Verbindungen zusammengesetzter Radikale; sie verbindet sich mit den Metalloxiden zu eigenthümlichen Salzen, in welchen 1 At. Chlorsalicylsäure verbunden ist mit 1 At. Metalloxid, in der Art, dafs sie betrachtet werden können als Verbindungen von Salicylsäure und Chlormetallen, $C_{14}H_{10}O_5 + Cl_2M$, ähnlich den Verbindungen des chromsauren Chromchlorids mit Alkalien oder Chlormetallen.

Chlorosalicylimid.

Bildung: Durch die Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlorsalicylsäure. *Darstellung*: Man leitet trocknes Ammoniakgas in einem passenden Apparate über Chlorsalicylsäure so lange als noch Bildung von Wasser bemerkbar ist, die tiefgelbe Verbindung bleibt rein zurück. *Eigenschaften*: Fester gelber Körper, unlöslich in kaltem Wasser, zerlegbar durch kochendes Wasser, durch Säuren und Alkalien in Ammoniak und Chlorsalicylsäure.

Bei seiner Entstehung zerlegen sich 3 At. Chlorsalicylsäure mit 2 Aeq. Ammoniak in 6 At. Wasser und 1 At. Chlorosalicylimid: $C_{42}H_{30}Cl_6O_{12} + N_4H_{12} = 6H_2O + C_{42}H_{30}Cl_6O_6N_4$; es ist hiernach Salicylimid, in welchem 6 At. Wasserstoff vertreten sind durch 6 At. Chlor.

Bromsalicylsäure.

In der Darstellung, Eigenschaften und Verhalten gegen Ammoniak ist diese Verbindung vollkommen analog der Chlorsalicylsäure.

Iodsalicylsäure.

Salicylige Säure löst Iod in grosser Menge und ohne bemerkbare Zersetzung auf und bildet damit eine schwarzbraune Flüssigkeit. Iodsalicylsäure erhält man durch Destillation von Iodkalium mit Chlorsalicylsäure. Es sublimirt in Gestalt einer schwarzbraunen schmelzbaren Masse, deren Verhalten mit dem der vorherbeschriebenen Verbindungen übereinstimmt.

Zersetzungsprodukte des Salicylwasserstoffs.

Nitrosalicylsäure.

Formel: $C_{12}H_6N_8O_{12}$ (Piria). (Spiroylsäure. Formel nach Löwig: $C_{12}H_{10}O_8$).

Darstellung: Beim Erwärmen von salicyliger Säure mit mäfsig concentrirter Salpetersäure verwandelt sie sich unter Entwicklung von salpetriger Säure in eine kristallinische Masse, sie wird durch Waschen mit Wasser, Auflösung in Alkohol und Kristallisation gereinigt. *Eigenschaften*: Kristallisirt aus Alkohol bei freiwilligem Verdampfen in zarten, durchsichtigen Prismen von goldgelber Farbe, sehr wenig löslich in Wasser, die Auflösung färbt die Haut und Nägel bleibend gelb, schlägt Bleioxidsalze gelb, Kupferoxidsalze grün nieder; geruchlos, von kratzendem, zum Husten reizendem Geschmack, leichtlöslich in Alkohol, beim Erhitzen mit Kalium wird sie mit Explosion und Feuererscheinung zersetzt. Verbindet sich mit Alkalien zu kristallisirbaren Verbindungen, welche, trocken

erhitzt, sich mit einer Detonation zersetzen. Ammoniak färbt die Säure dunkel blutroth, Eisenchlorid wird davon kirschroth gefärbt. Die Verbindungen dieser Säure bedürfen einer näheren Untersuchung.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf salicylige Säure ein, unter starker Entwicklung von salpetriger Säure entsteht eine tiefgelbe weiche Masse, welche mit Wasser destillirt sich verflüchtigt und in dem sauren Rückstand eine Materie hinterläßt, welche daraus in ungefärbten prismatischen Kristallen erhalten werden kann.

Anhang zu Salicyl.

Flüchtiges Oel der *Spiraea ulmaria*.

Nach der Untersuchung von *Pagenstecher* ist in den Blüten der Pflanze das flüchtige Oel nicht fertig gebildet vorhanden, sondern ein Produkt der Einwirkung des Wassers bei der Destillation. Das Oel, was man erhält, ist gelb und ein Gemenge von zwei, vielleicht drei, flüchtigen ölartigen Stoffen, von denen der eine als salicylige Säure beschrieben ist. Läßt man das Oel mehrere Wochen bei einer Temperatur von -18 bis 20° stehen, so scheiden sich große durchsichtige Kristalle der Säure aus, welche in gewöhnlicher Temperatur schmelzen. Das Oel enthält ausserdem eine kampherartige, in weissen perlmutterglänzenden Schuppen kristallisirende Materie, die in gewöhnlicher Temperatur fest bleiben. (*Ettling*.) Bringt man es mit Kalilauge zusammen, so verbindet sich die Säure mit dem Alkali, während das nicht saure Oel abgeschieden wird, es kann durch Destillation mit Wasser daraus erhalten werden. Es ist farblos, weniger flüchtig wie Wasser, und besitzt ebenfalls den Geruch der Pflanze; es ist nicht weiter untersucht.

Salicin.

Von *Le Roux* und *Buchner* entdeckt. Formel: nach *Piria* und *Mulder* $C_{21}H_{24}O_9 + 2aq$; die Bleiverbindung $C_{21}H_{24}O_9 + 3PbO$. In der Rinde und den Blättern aller bitterschmeckenden Weidenarten, in *Salix Helix* W. (*Salix mon. Hoffm.*) (*Salix purpurea* L.), ferner *Salix amygdalina* L. (*Salix triandra*) etc. und in einigen Pappelarten.

§. 71. Die getrocknete oder frische Weidenrinde wird zerschnitten und durch mehrmaliges Sieden mit Wasser alles Auflösliche ausgezogen. Die Abkochungen werden concentrirt und so lange mit Bleiglätte siedend behandelt, bis die Flüssigkeit beinahe farblos erscheint. Das gelöste Bleioxid wird anfänglich mit Schwefelsäure, zuletzt mit Schwefelbarium entfernt und nach Abscheidung des Schwefelbleies zur Kristallisation verdunstet, wo Salicin kristallisirt, was durch wiederholtes Auflösen etc. gereinigt wird (*Merck*). (Aus frischer reichhaltiger Weidenrinde erhält man Salicin durch vorsichtige Verdunstung des kalt bereiteten wässrigen Auszugs (*Merck*.) Auf gleiche Weise verfährt man mit den Weidenblättern, mit der weissen Pappel- und Espenrinde.

Erklärung. Bleioxid entfernt aus dem Auszug Gummi, Gerbestoff und extractive Theile, welche die Krystallisation des Salicins hindern; es geht mit dem Salicin eine salzartige Verbindung ein, welche durch Schwefelsäure und Schwefelbarium zerlegt wird. Bei vorsichtigem Zusatz des letztern bleibt weder Schwefelsäure noch Baryt in der Flüssigkeit. Das gebildete Schwefelblei wirkt hierbei als Entfärbungsmittel.

§. 72. Die Eigenschaften des Salicins sind: Es kristallisirt in weissen, durchsichtigen, geruchlosen, seidenglänzenden

den, luftbeständigen, sehr zerbrechlichen Nadeln und Blättern, von bitterem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte, schmilzt bei 120°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein, es wird gelb, harzähnlich, die sich entwickelnden Dämpfe entzünden sich an der Luft mit heller Flamme, es bleibt eine aufgeblähte Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Löst sich in 5,6 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in jeder Menge in siedendem. Löslich in Alkohol, nicht in Aether und fetten Oelen. Wird durch kein Reagens gefällt. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe (Erkennungsmittel der Salicins in der Rinde, wenn sie damit befeuchtet wird), liefert mit Salpetersäure viel Kohlenstickstoffsäure. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verwandeln es in ein weißes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, *Salicetin*, was leichtlöslich in Alkalien und Weingeist ist und daraus durch Säuren und Wasser wieder gefällt wird. In der Flüssigkeit findet sich nach dieser Zersetzung *Traubenzucker*. (*Piria*.) Giebt mit basisch essigsäurem Bleioxid keine Fällung; beim Zusatz von Ammoniak entsteht ein weißer Niederschlag.

Mit Chlor behandelt entsteht ein gelber kristallinischer Körper, welcher wasserhaltiges Salicin darstellt, in dem 4 At. Wasserstoff ersetzt sind durch 4 At. Chlor ($C_{21}H_{24}Cl_4O_{11}$).

Mit saurem chromsaurem Kali der Destillation unterworfen erhält man Ameisensäure, Kohlensäure und *Salicylige Säure*.

Die *Prüfung auf seine Reinheit* ergibt sich aus der Beschreibung seiner Eigenschaften.

Rutilin. Mit diesem Namen bezeichnet *Braconnot* das Produkt der Zersetzung des Salicins mit concentrirter Schwefelsäure. Rein dargestellt ist es eine im feuchten Zustande rothbraune, ins Gelbe übergehende Masse, trocken schwarzbraun, zerreiblich, geschmacklos, unlöslich in Wasser oder Weingeist. Starke Mineralsäuren färben es schön blutroth, Alkalien dunkelviolett.

Phloridzin.

Entdeckt von *de Konink* in der frischen Wurzelrinde der Aepfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäume. Formel: $C_{21}H_{24}O_9 + 3aq$ (*Mulder*). Seiner Zusammensetzung und seinem ganzen Verhalten nach steht das Phloridzin in einer bestimmten Beziehung zu dem Salicin; es läßt sich betrachten als kristallisirtes Salicin plus 1 At. Wasser.

Darstellung. Die zerschnittene Rinde wird mit Weingeist von 80 p. c. bei 80° ausgezogen, der Weingeist vom Auszug abdestillirt, wo nach dem Erkalten aus dem Rückstand Phloridzin kristallisirt. Man reinigt es durch Behandlung mit Blutkohle.

Eigenschaften. Farblose, vierseitige, feine Nadeln von Seidenglanz, löslich in 1000 Th. kaltem, in jedem Verhältniß siedendem Wasser; die Auflösung besitzt einen bitteren, schwach zusammenziehenden Geschmack. Löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether; von 1,4298 spec. Gewicht. Verliert bei 100° 2 At. Kristallwasser, in diesem Zustande besitzt es die Zusammensetzung des kristallisirten Salicins minus 1 At. Wasser.

Eine Auflösung von Phloridzin giebt mit basisch essigsäurem Bleioxid einen weissen Niederschlag, welcher nach *Mulder* dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Salicinbleioxid.

Das Phloridzin verhält sich gegen verdünnte Säuren genau wie Salicin. Wurde mit Erfolg in der Medicin gegen intermittirende Fieber angewendet.

Cinnamyl.

Hypothetisches Radikal des Zimmtöls und der Zimmtsäure. Symb. Ci. Nach den Untersuchungen von *Dumas* und *Peligo*t ist das ceylonische Zimmtöl nach der Formel $C_{18}H_{16}O_2 = 1$ Aeq. zusammengesetzt und besitzt die Eigenschaft, durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff aus der Luft in Zimmtsäure überzugehen. Mit Salpetersäure bildet es eine in schiefen rhombischen Säulen krystallisirte Verbindung, die aus gleichen Atomgewichten Zimmtöl, Salpetersäure und Wasser besteht; mit Chlorwasserstoffsäure eine grüne feste Masse, die gleiche Aequivalente wasserfreies Zimmtöl und Chlorwasserstoffsäure, mit Ammoniak eine feste, zu Pulver zerreibbare Masse, die 1 Aeq. Ammoniak (N_2H_6) und 1 Aeq. Zimmtöl enthält.

Durch Chlor wird das Zimmtöl zersetzt, es wird eine flüssige und eine in langen weissen Nadeln sublimirbare Verbindung gebildet, welche letztere nach der Formel $C_{18}H_2Cl_8O_2$ zusammengesetzt ist, in der also die Hälfte des Wasserstoffs im Oel vertreten ist durch 1 Aeq. an Chlor. Aus diesem Verhalten ergeben sich gewisse Aehnlichkeiten mit dem der Benzoylverbindungen, allein auf der andern Seite auch wieder große Verschiedenheiten. Sie scheinen sich daraus erklären zu lassen, dafs das Zimmtöl nach *Blanchet* und *Sell* aus zwei verschiedenen Oelen besteht, wovon das eine schwerer, das andere leichter wie Wasser ist. Das schwerere besitzt bei 25° ein spec. Gewicht von 1,008 und siedet bei 220°. Behandelt man das käufliche Oel mit Barytwasser, so entsteht eine salzartige Verbindung des schwereren Oels, die sich löst und aus der sich das Oel durch Säuren scheiden läfst. Aus der Mischung des käuflichen Oels mit Baryt kann das leichtere Oel durch Destillation geschieden werden.

Nach einer späteren Untersuchung von *Mulder* muß die Zusammensetzung des Zimmtöls aus dem Ceylon-Zimmt, des Javanischen Zimmtöls, des chinesischen, des Cassiablüthen- und Cassiarindenöls durch die Formel $C_{20}H_{22}O_2 = 1$ Aeq. ausgedrückt werden; die salzsaure Verbindung enthält 1 Aeq. Salzsäure, die Ammoniakverbindung 1 Aeq. Ammoniak; das Cassiablüthenöl vereinigt sich nur mit halb so viel Ammoniak. Der Unterschied in dem Wasserstoff der von Herrn *Dumas* und *Peligo*t und *Mulder* analysirten Oele beträgt in 100 Theilen über 1 p. c., was nicht von einem Fehler in der Analyse herrühren kann. Eine von *Blanchet* angestellte Analyse von Zimmtöl, was aus Ceylon-Zimmt dargestellt war, gab übrigens ein mit *Mulders* Analyse sehr nahe übereinstimmendes Resultat, und bei einer neuen Wiederholung seiner früheren Analysen sah sich *Dumas* veranlaßt, begründete Zweifel an der Richtigkeit der Formel von *Mulder* auszusprechen. Man sieht leicht, dafs auch die analytischen Resultate auf die Existenz von zwei Oelen in dem Zimmtöl hinweisen und dafs neue mit aller Umsicht angestellte Untersuchungen erforderlich sind, um diese Widersprüche aufzuklären. Es scheint als gewifs betrachtet werden zu können, dafs das Oel, was mit Salpetersäure die ebenerwähnte krystallisirbare Verbindung bildet, nach der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ zusammengesetzt ist. (*Dumas*.)

Zimmtöl. Cassiaöl.

Darstellung. Durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum*, der Cassia-Rinde und Blüthe. Gelbes Oel, schwerer wie Wasser, vom Geruch des Zimmts oder der Cassienrinde, wird unter 0° fest, schmilzt bei -5°, schmeckt brennend scharf und süßlich, setzt bei -20° Kristalle ab, wird an der Luft braun und verwandelt sich in Zimmtsäure; löst sich in Wasser in geringer Menge, diese Lösung giebt mit Iod und Iodkalium

versetzt glänzende rothbraune Kristalle von starkem Metallglanz, für deren wahrscheinliche Zusammensetzung *Apjohn* die Formel $I_2K + 6I_2C_1H_2$ angibt, welche 12,26 Iodkalium, 28,08 Iod und 59,66 Cinnamylwasserstoff entspricht. 240 Gr. Iodkalium und 10 Gr. Iod werden in wenig Wasser gelöst mit 2 \mathcal{B} Zimmtwasser gemischt, einer Temperatur von 0° ausgesetzt, wo sich diese Kristalle bilden; sie lösen sich in Aether und Alkohol ohne Veränderung, werden aber durch Wasser zersetzt. *Apjohn*. Kalilauge löst das Zimmtöl (nach *Mulder*) leicht und vollständig auf, verdünnte Säuren scheiden es daraus wieder unverändert ab; wird die Auflösung des Oels in Kalilauge der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen ein auf dem Wasser schwimmendes Oel über, was nach Zimmt und bittern Mandeln riecht und nach der Formel $C_{18}H_{20}O_2$ zusammengesetzt ist, im Rückstand bleibt benzoesaures Kali (*Mulder*) und eine schwarze Materie. Das Zimmtöl entwickelt, mit Kalihydrat erhitzt, Wasserstoffgas (*Dumas, Mulder*). Alle diese Zersetzungen sind bis jetzt unerklärt. Mit Salpetersäure kalt zusammengestellt verdickt sich das Zimmtöl und verwandelt sich ganz oder zum Theil in eine kristallinische Masse. Damit gekocht bemerkt man Geruch nach Benzoylwasserstoff und im Rückstand findet sich Benzoessäure; dieselbe Säure wird durch die Einwirkung unterchlorigsaurer Alkalien auf Zimmtöl gebildet. Mit Ammoniakgas in Berührung wird das Oel aus Ceylon-Zimmt fest, es entstehen hierbei unstreitig mehrere Substanzen, von denen eine sich in Alkohol und Aether löst und daraus in seidenartigen, feinen, gruppenförmig vereinigten Nadeln kristallisirt. Die Zusammensetzung derselben ist nicht untersucht.

Cinnamylsäure. Zimmtsäure.

Entdeckt von *Dumas* und *Peligo*t. Formel der kristallisirten $C_{18}H_{14}O_5 + aq.$ Symb. CiO. Bildet sich in harten, durchscheinenden Säulen, wenn Zimmtöl lange der Luft ausgesetzt wird und bei Behandlung des Perubalsamöls mit Kalilauge. *Darstellung*: Man löst Perubalsamöl in einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat auf, erwärmt gelinde, dampft alsdann die Flüssigkeit zur Trockne ab, löst die zurückbleibende Masse von cinnamylsaurem Kali in kochendem Wasser und setzt Salzsäure im Ueberschufs zu, wo die Zimmtsäure nach dem Erkalten kristallisirt; man reinigt sie durch wiederholte Kristallisation. *Eigenschaften*: Farblose, durchsichtige Blätter, von schwachem, aromatischem, kratzendem Geschmack, in kaltem und heißem Wasser schwerer löslich wie Benzoessäure, kristallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Säulen, ziemlich hart, leicht in Pulver zu verwandeln, schmilzt bei 127° , siedet bei 290° , und destillirt in Gestalt eines schweren Oels über, was im Retortenhals zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt; sublimirbar bei einer niedrigeren Temperatur; wird durch Salpetersäure in Bittermandelöl und eine kristallisirbare Säure verwandelt, welche sehr nahe die Zusammensetzung der Benzoessäure besitzt, aber sich durch ihre Salze wesentlich von der Benzoessäure unterscheidet; ihre wahrscheinliche Formel ist $C_{18}H_{10}O_5$ (*Plantamour*). Diese Zersetzung ist unerklärt.

Cinnamylsaure Salze.

Die Cinnamylsäure bildet mit Metalloxiden Salze, die im Allgemeinen ähnlich sind den benzoesauren; in diesen Salzen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch 1 Aeq. Metalloxyd. *Cinnamylsaurer Silberoxyd* erhält man bei Vermischung eines neutralen cinnamylsauren Alkali's mit salpetersaurem Silberoxyd in Gestalt eines weißen, flockigen, nicht kristallinischen Niederschlags, der in siedendem Wasser schwarz wird.

Cinnamylwasserstoff.

Von *Dumas* und *Peligo*t entdeckt. Formel: $C_{18}H_{16}O_2$. Symb. C_1H_2 . Man bringt frischbereiteten reinen salpetersauren Cinnamylwasserstoff mit Wasser zusammen, wo sich die Verbindung trennt in Salpetersäure, welche an das Wasser tritt, und in Cinnamylwasserstoff, der sich abscheidet. Die Ei-

enschaften desselben sind von den Chemikern, die darüber gearbeitet haben, nicht angegeben; man weiß nur, daß es eine ölige Flüssigkeit ist, die mit Salpetersäure wieder zusammengebracht aufs neue und vollständig erstarrt.

Salpetersaurer Cinnamylwasserstoff.

Von *Dumas* und *Peligo*t entdeckt. Formel: $C_{18}H_{16}O_2, N_2O_3 + aq$. Bildet sich, wenn Zimmtöl mit concentrirter farbloser Salpetersäure zusammengebracht wird. Die käuflichen Zimmtöle sind in Beziehung auf ihre Fähigkeit, mit Salpetersäure diese kristallinische Verbindung zu liefern, äusserst verschieden; das Oel aus Ceylonzimmt erstarrt beinahe gänzlich, die andern nur zum Theil. Die blätterigen, mit einer schmierigen, weichen Masse durchdrungenen Kristalle werden zuerst zwischen Papier gepresst, sodann in warmem Alkohol bis zur Sättigung gelöst, wo nach dem Erkalten die reine Verbindung in farblosen, langen, schiefen, rhombischen Prismen kristallisirt. *Eigenschaften*: Die Kristalle zerlegen sich nach einiger Zeit von selbst, indem salpetrige Säure und Geruch nach Benzoylwasserstoff bemerkbar ist. Wärme befördert diese Zersetzung. Mit Wasser zerfallen sie augenblicklich in Cinnamylwasserstoff und Salpetersäure.

Chlor und Zimmtöl.

Durch die Einwirkung des Chlors auf chinesisches Zimmtöl werden mehrere Produkte gebildet, es entwickelt sich unter Erhitzung reichlich Chlorwasserstoffsäure, das Oel wird zuerst braun, dann farblos und verdickt sich. Destillirt man das Oel in einem Strom Chlorgas, so ist die zuerst übergehende Portion farblos, sehr flüchtig, dieses Produkt mit Kalilauge zusammengebracht zerlegt sich damit augenblicklich in eine im Wasser lösliche kristallinische Masse; es läßt sich mit Schwefelsäure unzersetzt mischen, nach einiger Zeit erstarrt es, sich selbst überlassen, zu einer kristallinischen Masse, welche Benzoesäure zu seyn scheint; später kommt ein braunes Oel, was diese Eigenschaft in geringerem Grade besitzt und bei Behandlung mit Kali und Wasser einen ölartigen chlorhaltigen Körper ungelöst zurückläßt. Werden die Produkte dieser Destillation wiederholt der Einwirkung des Chlors in erhöhter Temperatur ausgesetzt, so erhält man zuletzt einen schwarzen, kohligen Rückstand und einen flüchtigen, bei gewöhnlicher Temperatur festen, kristallinischen, farblosen Körper, welcher bei gelinder Wärme schmilzt und ohne Rückstand sublimirt; er wird von concentrirter Schwefelsäure und in Ammoniakgas sublimirt nicht verändert, seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{18}H_8Cl_3O_2$. Die Herren *Dumas* und *Peligo*t nennen ihn *Chlorocinnose*.

Anhang zu den Cinnamylverbindungen.

Perubalsamöl.

Der Perubalsam und Tolubalsam enthalten Verbindungen, welche in die Cinnamylreihe gehören. Nach den Untersuchungen von *Stoltz* und *Wernher* trennt sich beim gelinden Erwärmen von 2 Vol. Perubalsam mit 3 Vol. einer Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht ersterer in zwei Flüssigkeiten; in ein gelbes oder gelbbraunes Oel (Perubalsamöl), was auf einer dunkelbraunen oder schwarzen, im Wasser löslichen, alles Kali enthaltenden, syrupartigen Flüssigkeit schwimmt. Das erstere wird durch Destillation, wo ein schwach kohligter Rückstand bleibt, farblos und rein erhalten. *Fremy* nennt es *Cinnamein*, seine Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{72}H_{65}O_{10}$ (79,66 C — 5,87 H — 14,47 O). Nach den Untersuchungen von *Plantamour* und *Fremy* verwandelt sich dieser den fetten Oelen sehr nahestehende Körper, mit Alkalien gekocht, in eine Säure, die mit dem Alkali in Verbindung tritt, und in einen andern neutralen Körper, das *Peruin*, ähnlich wie beim Verseifen der Fette. Die hierbei gebildete Säure ist *Cinnamylsäure*. Vermischt man eine Auflösung dieses

Oels in Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, so erstartet es augenblicklich zu einer glimmerartigen Masse von cinnamylsaurer Kali, nach Entfernung des Weingeistes durch gelinde Erwärmung erhält man aus dem alkalischen Rückstand durch Destillation mit Wasser anfänglich ein klares farbloses Oel, welches schwerer wie Wasser und seiner Zusammensetzung und Verhalten nach *cinnamylsaurer Aethyloxid* (Zimmtsäureäther) ist, dessen Entstehung unter den angegebenen Umständen sehr merkwürdig ist; das letzte Produkt der Destillation ist *Peruvin*.

Das *Peruvin* ist eine farblose, öartige Flüssigkeit, leichter wie Wasser, von starkem Lichtbrechungsvermögen; seine Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $C_{18}H_{25}O_2$ (79,5 C — 9,5 H — 11 O) ausdrücken. Hiernach würde 1 At. Cinnamein sich zerlegen in 3 At. Zimmtsäure und 1 At. Peruvin.

Bei Anwendung von trockenem Kalihydrat anstatt Kalilauge oder einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat, wird das Cinnamein auf eine andere Weise zersetzt; es entwickelt sich reines Wasserstoffgas, während sich ebenfalls zimmtsäures Kali bildet.

Setzt man das Cinnamein einer Temperatur von -3° aus, so setzen sich daraus neutrale Kristalle ab, welche in Alkohol und Aether löslich sind, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ (82,1 C — 5,9 H — 12 O), was genau mit der des Cinnamylwasserstoffs übereinstimmt, dies wäre demnach ein Körper analog dem Benzoin.

Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird das Perubalsamöl (Cinnamein) in einen braunen, harzähnlichen Körper verwandelt, welcher als eine Verbindung von Cinnamein mit 7 At. Wasser betrachtet werden kann.

Durch die Einwirkung des Chlors verwandelt sich das Cinnamein in Chlorbenzoyl und eine chlorfreie öartige Flüssigkeit, die sich davon nicht trennen läßt.

Der Tolubalsam enthält dieselben Verbindungen wie der Perubalsam (*Fremy*). Alle diese Materien und ihre Zersetzungen bedürfen einer genaueren Untersuchung.

Nach *Richter* besteht das Perubalsamöl aus zwei verschiedenen Oelen, welche man durch Schütteln mit 2 Theilen 75procentigen Alkohol trennen kann. Das in Weingeist lösliche Oel nennt derselbe *Myriospermin*, das zurückbleibende unlösliche *Myroxilin*.

Myroxilin. Das durch anhaltendes Schütteln von allem Myriospermin befreite braune Oel löst man nach *Richter* in absolutem Alkohol, setzt die Auflösung dem Gefrierpunkte aus, wo sich noch etwas braunes Oel absondert, vermischt die Flüssigkeit sodann mit etwas Wasser und läßt an der Luft verdampfen, wo bei 6° C. das Myroxilin in talgartigen, rosettenartig zusammengehäuften Massen kristallisirt. Das spec. Gewicht des Myroxilin ist 1,111, es verwandelt sich bei Behandlung mit Kalilauge in Cinnamylsäure und einen harzartigen Körper.

Myriospermin. Die alkoholische Flüssigkeit, welche das Myriospermin enthält, wird abgedampft, wo es in Gestalt eines wenig gefärbten Oels von 1,090 spec. Gewicht und starkem Lichtbrechungsvermögen zurückbleibt. Es kristallisirt aus einer concentrirten Lösung in 75procentigem Weingeist bei -10° bis -16° C. in zusammengehäuften feinen Nadeln, welche Alkohol enthalten. Nach *Richter* verwandelt sich dieses Oel bei Behandlung mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat in eine von der Cinnamylsäure durch ihre Sättigungscapacität wesentlich verschiedene Säure, die er *Myriosperminsäure* nennt. Das Atomgewicht der an Silberoxid gebundenen Säure ist nach ihm 1553,85. (*Richter* in *Erdm. Journal* 13. Bd. S. 175.)

II. Basen bildende Radikale.

IV) Aethyl. Formel: C_4H_{10} . Symb. Ae.

4 At. Kohlenstoff	= 305,74
10 At. Wasserstoff	= 62,40
<hr/>	
1 At. Aethyl	= 368,14

Das Aethyl ist das hypothetische Radikal der Aetherverbindungen; es ist bis jetzt nicht isolirt dargestellt worden. Mit 1 Aeq. Sauerstoff bildet das Aethyl den Aether, das Aethyl-oxid, welcher die Eigenschaften einer Salzbasis besitzt. Der Alkohol ist das Hydrat des Aethers.

Aethyl und Sauerstoff.

Aethyloxid, Aether. Formel: $C_4H_{10}O$. Symb. AeO.

1 At. Aethyl	= 368,14
1 At. Sauerstoff	= 100,00
<hr/>	
1 At. Aethyloxid	= 468,14

Synonyme. Schwefeläther, Vitriolnaphtha (Aether sulphuricus, Naphtha Vitrioli, Oleum Vitrioli dulce).

Schon im 13ten und 15ten Jahrhundert scheint man den ätherhaltigen Weingeist gekannt zu haben. Valerius Cordus gab aber erst 1544 eine bestimmte Vorschrift zur Bereitung des Aethers, wonach eine Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Vitriolöl destillirt wird, welches Verfahren zum Theil heute noch gebräuchlich ist. Später scheint die Aetherbereitung wieder in Vergessenheit gekommen zu seyn, his 1729 Frobenius sie aufs Neue beschrieb.

Bildung. Durch Zerlegung des sauren schwefelsauren, phosphorsauren und arsensauren Aethyls (Aetherschwefel- und Aetherphosphorsäure); bei Behandlung des Alkohols mit Fluorboron, Chlorzink, Chlorzinn und andern Chloriden.

§. 73. Darstellung. 5 Theile Weingeist von 90 p. c. werden mit 9 Th. Schwefelsäurehydrat in einem, in kaltem Wasser stehenden, Kupfer- oder Eisen-Gefäßs vermischt, diese Mischung in einen Destillirapparat gebracht und durch starkes Feuer in fortwährendem Kochen erhalten, wo Aetherdämpfe gleichzeitig mit Wasser- und Weingeistdämpfen übergehen. Indem man diese Produkte durch einen guten Kühlapparat leitet, werden sie verdichtet. Zu der siedenden Mischung in dem Destillirapparat läßt man dem Volumen nach soviel Weingeist von derselben Stärke nachfließen, als an Produkten übergegangen ist. Dem erhaltenen Destillat setzt man eine Auflösung von Kalihydrat in Weingeist hinzu, bis deutliche alkalische Reaction bemerkbar ist, und rectificirt im Wasserbade, so lange der übergehende Aether noch ein spec. Gewicht von 0,720 — 0,725 bei 26° C. zeigt. Man kann es auch vor der Rectifikation mit Kalkmilch und seinem gleichen Volumen Wasser mischen. Völlig rein erhält man ihn durch mehrtägiges Stehenlassen über Chlorcalcium oder gebranntem Kalk und eine neue Rectifikation über die nemlichen Materien.

Man verbinde eine geräumige tubulirte Retorte, welche nicht allzu tief im Sandbad liegt, mit dem *Göttlingischen*, oder *Gedda'schen*, oder *Liebig'schen* Kühlapparat (S. 172 u. 175), oder, in Ermangelung eines solchen, mit einer nach S. 175 eingerichteten tubulirten Vorlage mit Woulfischer Röhre, deren inneres Ende hier auf den Boden reichen muß, und setze eine geräumige Vorlegflasche, die aber bei keinem der angewendeten Apparate ganz luftdicht schliessen darf, unter; bringe obige Mischung von Schwefelsäure und Weingeist in die Retorte, welche ungefähr bis zur Hälfte, auch etwas darüber, angefüllt werden darf. (Es lassen sich große Mengen von Schwefelsäure und Alkohol schnell mischen, wenn man die Säure in einen Kessel von Gufseisen, der mit kaltem Wasser umgeben ist, bringt, und den Weingeist ganz langsam, indem man ihn an der Wand des Kessels herablaufen läßt, darüber gießt, und nach ein Paar Minuten Ruhe beide Flüssigkeiten mit einem eisernen Spatel rasch tüchtig durcheinander rührt, dann den Kessel bedeckt. Das Gemisch erwärmt sich kaum und kann sogleich zur Aetherbereitung verwendet werden.) Dann verbindet man mittelst eines durchbohrten Korks das kürzere Ende einer starken knieförmig gebogenen Glasröhre von 2—3 Linien Durchmesser im Lichten, welches in eine am Ende etwa 1 Linie weite Spitze ausgezogen wurde, so mit der Retorte, indem man den Stopfer fest in den Tubulus pafst, daß die Spitze ungefähr 1 Zoll in die Flüssigkeit taucht; der längere 2—3 Fufs lange horizontale Schenkel wird mit einem, mit einem Hahn versehenen Messingrohr verbunden, das mit einer Flasche, die den Weingeist enthält, verbunden ist. (Gut ist es, die Verbindung der Theile durch Cautschuckröhren zu bewerkstelligen, um etwas Beweglichkeit zu gestatten, und so dem Zerbrechen mehr vorzubeugen.) In Ermangelung eines Hahns biegt man sich eine ungleichschenkelige heberförmige Glasröhre, verbindet den längern, gegen 3 Fufs langen, in eine Spitze ausgezogenen Schenkel auf angeführte Art mit der Retorte; die Spitze kann auch 1" über der Flüssigkeit stehen. In das kürzere Ende der Röhre steckt man einen mit Baumwollenfaden umwickelten Stopfer, welcher mit einem zuerst in einen rechten Winkel gebogenen, dann spiralförmig lose um die Glasröhre gewundenen starken Eisendraht so verbunden ist, daß man durch Anziehen und Abwärtsdrücken den Stopfer nach Belieben mehr anschliessen oder lüften kann, um so das Nachfließen zu reguliren. Dieses Ende senkt man fast auf den Boden einer Flasche mit Weingeist, und füllt die Röhre mit Weingeist an, indem man nach Lüftung des Stopfers in die Flasche bläst, wobei durch Schliessen mit den Fingern das Entweichen der Luft (nach S. 158) verhindert wird; die Röhre füllt sich so mit Weingeist, oder man füllt sie vorher damit an, senkt sie in die Flasche und verbindet sie mit der Retorte. Diese Röhre muß immer untergetaucht seyn, und wenn es nöthig ist, Weingeist in die Flasche gegeben werden. — Im Großen kann auch eine gewöhnliche Destillirblase, die innen *dick verbleit* ist, zur Aetherbereitung genommen werden. [Auch eine rein kupferne ist anwendbar, doch wird das Kupfer leicht angegriffen; in keinem Fall darf die Mischung bis an die Fuge der Blase reichen.] — Ist alles vorgerichtet und die Mischung kocht, so regulirt man das Nachfließen des Weingeistes durch Drehung des Hahns oder Lüften des Stopfers so, daß das Niveau der *stark kochenden Flüssigkeit immer dasselbe bleibt*, wenn nur Aether und Wasser (mit wenig Weingeist) übergeht, welches der Fall ist, wenn das Gemisch aus ungefähr 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Weingeist von 0,84 besteht. Die Kühlapparate müssen durch laufendes Wasser beständig möglichst kalt erhalten werden. Bei Anwendung einer gläsernen Vorlage bedeckt man diese mit Fließpapier und leitet einen Strahl kaltes Wasser darauf, oder bedeckt sie im Winter mit Eis oder Schnee. (*Buchner's Repertorium* für die Pharmacie Bd. 7. S. 118, *Poggendorff's Annalen* Bd. XX. S. 461. und *Magazin für Pharmacie* Bd. 44. S. 148.) Es erzeugt sich, bei gut regierter Arbeit, auf diese Art immerfort nur Aether und Wasser, und die Schwefelsäure läßt sich, so lange man will, auf Aether benutzen, ohne merklichen Verlust zu erleiden.

den. — Die Rectifikation geschieht im Grofsen am vortheilhaftesten in einer gewöhnlichen, wohlgereinigten Destillirblase. Man lutirt mit Mandelkleie und Blase, legt eine geräumige, mit Vorlegflasche versehene Vorlage luftdicht an, verbindet die Vorlegflasche durch 2 Heber (nach S. 177) mit 2 kleinen Flaschen, von denen die letztere halb mit Weingeist gefüllt und nicht lutirt wird (s. Repertor. f. die Pharm. a. a. O. S. 112). Die Destillation geht bei gelindeste Wärme (Milchwärme) äusserst rasch, das Kühlrohr mufs immer mit kaltem Wasser umgeben seyn. Nimmt die Wärme plötzlich zu, so entfernt man schnell alles Feuer. — Nach dem Erkalten bringt man das mit Kalkmilch gereinigte Abwaschwasser in die Blase, wenn man nicht das ganze Gemenge einsetzte, und erhält davon noch etwas Aether und ätherischen Weingeist.

Erklärung s. Zersetzungsprodukte des sauren schwefelsauren Aethyloxids.

§. 74. *Eigenschaften.* Wasserhelle, tropfbare, sehr bewegliche Flüssigkeit, von 0,7119 sp. Gew. bei 24° (19,2° R.), von 0,7154 bei 20° (16° R.), von 0,7237 bei 12,5° (10° R.); bricht das Licht stark, Nichtleiter der Electricität; siedet bei 35,6° C. (28,4° R.); gefriert bei -31 bis -44° C., bringt beim Verdunsten einen hohen Kältegrad hervor. Bläst man mit einem Löthrohr auf einige Tropfen Aether, unter welchen ein Wassertropfen schwimmt, so gefriert das Wasser. Riecht angenehm, durchdringend ätherisch; schmeckt (durch schnelle Verdunstung) kühlend, durchdringend gewürzhaft. Höchst verbrennlich. Seine Dämpfe, mit Luft oder Sauerstoffgas gemischt, bilden ein höchst gefährliches explosives Gasgemenge. Löst sich in 10 Th. Wasser; 36 Th. Wasser lösen 1 Th. Aether. Mischt sich mit Weingeist, fetten und ätherischen Oelen in jedem Verhältnifs. Beim Zutritt von Sauerstoff (Aufbewahrung in lufthaltenden Gefäfsen) verwandelt sich der Aether theilweise in Wasser und Essigsäure, die mit einer andern Portion eine Verbindung eingeht oder frei wird; sehr oft wird die saure Reaction durch schweflige Säure bedingt, die nach und nach in Schwefelsäure übergegangen ist, oder welche von Zersetzung von beigemischem ätherschwefelsaurem Aetherol herrührt. Bei einer höheren Temperatur absorbiren die Aetherdämpfe mit äusserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoffgas, wodurch Essigsäure, Ameisensäure und Lampensäure (Aldehydsäure) gebildet wird, welche letztere sich als die Augen zu Thränen reizender Dampf und durch ihren erstickenden Geruch zu erkennen giebt. Läßt man im Dunkeln Aether auf einen heifsen Ziegelstein fallen, so werden diese Produkte mit einer schwachen Lichterscheinung gebildet. Durch eine rothglühende Glasröhre getrieben zerfällt er in Aldehyd, ölbildendes Gas und Sumpfgas. Der Aether löst $\frac{1}{30}$ Schwefel und $\frac{1}{37}$ Phosphor auf. Brom und Iod werden von Aether in Menge und unter Zersetzung aufgenommen, es bildet sich Brom- und Iod-Wasserstoffsäure nebst andern nicht untersuchten Produkten. Beim Hindurchleiten von Chlorgas durch Aether wird er augenblicklich zersetzt; bei gewöhnlicher Temperatur entzündet sich jede Blase Chlorgas unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung von Kohle; bei niederer Temperatur wird, neben Chlorwasserstoffsäure, unter andern ein flüssiges, chlorhaltiges Produkt gebildet, was mit Alkalien sich zerlegt in Chloralkalium und essigsaures Kali. (*Malaguti.*) Wasserfreie Schwefelsäure zerlegt den Aether auf zweierlei Weise. In der Kälte wird durch ihre Wirkung Isäthionsäure, Althionsäure, schwefelsaures Aethyloxid, Aetherol, saures schwefelsaures Aethyloxid hervorgebracht, in der Wärme zerlegen sich diese Produkte, es destillirt schwefelsaures Aethyloxid, Aetherol, Wasser, Aether, begleitet von Essigsäure, Ameisensäure, Kohlenoxid, schwefligsaurem und ölbildendem Gas, über.

Salpetersäure verwandelt den Aether beim Erwärmen in Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Beim Hinzutreten von 2 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure zu den Elementen des Aethers entsteht 1 At. Aldehyd und 2 At. Wasser.

—	—	4 At. Sauerstoff	—	1 At. Essigsäure u. 2 At. Wasser.
—	—	8 At.	—	2 At. Ameisensäure u. 3 At. Wasser.
—	—	10 At.	—	2 At. Klee säure u. 5 At. Wasser.
—	—	12 At.	—	4 At. Kohlensäure u. 5 At. Wasser.

Salzsäuregas wird von Aether in Menge verschluckt; wird eine concentrirte Auflösung destillirt, so erhält man Aethylchlorür.

Alkalien üben im wasserfreien Zustande bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf reinen Aether aus, bei Zutritt von Sauerstoff und Feuchtigkeit wird der Aether braun, und man findet nach einiger Zeit einen Theil des Alkali's mit Essigsäure und Ameisensäure verbunden, welche durch Oxidation gebildet worden sind; die braune Materie scheint durch Zersetzung von Aldehyd gebildet zu seyn.

Kalium und Natrium zerlegen den Aether durch Sauerstoffentziehung, wiewohl sehr unvollständig und langsam; es bilden sich hierbei gasförmige und ölarartige Kohlenwasserstoffverbindungen; das gebildete Kaliumoxid, Natriumoxid, geht eine salzartige Verbindung mit unzersetztem Aether ein. Blei, Zink und Eisen, in Berührung mit Aether und Sauerstoff, veranlassen durch Sauerstoffabsorbtion, die Bildung von essigsäuren Salzen.

Das Aethyloxid verbindet sich mit Wasser zu Alkohol (Aethyloxidhydrat), mit Säuren zu sauren und neutralen Salzen. Die sauren Salze nennt man gewöhnlich *Aethersäuren*, die neutralen *zusammengesetzte Aetherarten*.

Prüfung auf die Reinheit des Aethers. Er muß wasserhell seyn und den reinen Aethergeruch und Geschmack besitzen; darf Lackmus nicht röthen und muß das angegebene spec. Gewicht besitzen (zum pharmaceutischen Gebrauch 0,73 bei 20° C. [16° R.]), darf mit Wasser gemischt nicht milchig werden und sich nicht in stärkerem Verhältniß als 1 zu 10 im Wasser lösen.

Anwendung. Der Aether wird in Tropfen und Mixturen innerlich, auch äußerlich zu Einreibungen und als Erkältungsmittel benutzt. In der Pharmacie hat man noch Lösungen von Phosphor, Iod, Eisenchlorid und Ammoniak in Aether.

Aetherische Phosphorlösung.

Synonyme. Aether phosphoratus.

In der Mitte des 18ten Jahrhunderts wurde die Auflösung des Phosphors in Aether als Arzneimittel eingeführt.

§. 75. Den phosphorhaltigen Aether bereitet man, indem nach *Buchholz* 60 Theile wasserfreier Aether mit 1 Th. feingekörntem Phosphor, der schnell zwischen Druckpapier getrocknet wurde, in einem verschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt wird. (Erwärmung verhindert die Löslichkeit des Phosphors, und bewirkt Oxidation desselben.) Die Lösung läßt man 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen, und gießt das klare Flüssige von dem ungelösten Phosphor ab. Eben so verfährt man mit gewöhnlichem Aether von 0,73 spec. Gewicht. — Die *Eigenschaften* dieser Verbindung sind: Es ist eine klare, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche neben dem Geruch von Schwefeläther den von phosphoriger Säure verbreitet, im Dunkeln leuchten die Dämpfe. — Mit siedendem Wasser in Berührung gebracht entzündet er sich. — Nach *Buchholz* löst 1 Theil wasserleerer Aether $\frac{1}{80}$ Phosphor; gewöhnlicher Aether aber nur $\frac{1}{240}$. Die Lösung zersetzt sich bald unter Bildung von Phosphorsäure, daher sie nie lange vorrätzig bereitet werden darf.

Medicinische Anwendung. Der phosphorhaltige Aether wird innerlich und äusserlich als Arzneimittel verwendet. Da Wasser die Verbindung zerlegt, so vermeide man, dasselbe beizumischen. Gewöhnlich glaubt man, der Phosphor sey weit löslicher in Aether, und verschreibt $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ in Aether zu lösen. Allein der Arzt erhält keine gesättigtere Verbindung als oben angegeben wurde.

Aetherische Iodlösung.

Iodhaltender Aether (Aether iodatus). Ein Theil Iod wird in 10 Th. Aether gelöst. Eine dunkelbraune Flüssigkeit, riecht nach den Bestandtheilen.

Ammoniakhaltiger Aether.

Ammoniakhaltiger Aether (Aether ammoniacatus) wird nach der *schwedischen Pharmacopoe* bereitet, wenn ein Gemenge von gleichen Theilen Salmiak, Kalkhydrat, Wasser und Aether bei gelinder Wärme der Destillation unterworfen wird. Wasserhelle Flüssigkeit.

Aetherische Iodquecksilberlösung.

Solutio Iodeti Hydrargyrici in Aethere nach *Magendie*. Man löst 1 Th. Quecksilberiodid (Quecksilber im Maximo) in 12 Th. Aether.

Aetherische Eisenchloridlösung.

1 Theil Eisenchlorid löst sich leicht in 4 Theilen Aether. Wird wasserhaltiges Eisenchlorid mit Aether geschüttelt, so entzieht derselbe dem Wasser diese Verbindung. Die Auflösung ist goldgelb. Dem Lichte ausgesetzt wird sie farblos unter Abscheidung alles Eisens in Form von kristallinischem Eisenchlorür. Die rückständige Flüssigkeit ist reich an freier Salzsäure, sie enthält Aethylchlorür (Chlorwasserstoffsäureäther), eine andere chlorhaltige Verbindung, und giebt beim Abdampfen eine braune, harzähnliche, in Aether, nicht in Weingeist, Wasser und Terpentinöl, lösliche Masse.

Aethyloxid und Wasser.

Alkohol, Aethyloxidhydrat. Formel: $C_4 H_{12} O_2 = AeO + aq.$

1 At. Aethyloxid	=	468,14
1 At. Wasser	=	112,48
<hr/>		
1 At. Alkohol	=	580,62

Bildung. Bei langer Berührung von Aether und Wasser vereinigen sich beide direkt zu Alkohol; augenblicklich geht diese Verbindung vor sich, wenn beide in dem Moment miteinander zusammentreffen, wo sie aus irgend einer andern Verbindung frei werden; namentlich geschieht dies beim Erhitzen der sauren Aethyloxidsalze mit Wasser; bei Zersetzung der neutralen Aethyloxidsalze, der Haloidverbindungen des Aethyls, mit Alkalihydraten; bei Destillation der Doppelsalze des Aethyloxids mit Kalk bei niedriger Temperatur; bei der eigenthümlichen Zersetzung der Zuckerarten durch die geistige Gährung. (Siehe Anhang zu den Aethylverbindungen.)

§. 76. *Darstellung.* Durch Destillation aller der geistigen Gährung unterworfenen Flüssigkeiten erhält man einen, mehr oder weniger mit Wasser gemengten, Alkohol, dessen Gehalt durch das specifische Gewicht oder durch die gebräuchlichen Alkoholometer bestimmt wird. *Brantwein* nennt man eine alkoholhaltige Flüssigkeit, welche 50 — 52 p. c. Alkohol enthält (spec. Gewicht 0,95 — 0,94 oder 10 Grade nach *Beck*, 18° nach *Cartier*.) *Rectificirter Weingeist* muß 66 — 70 p. c. (0,89 — 0,88 spec. Gew.), *höchstrectificirter Weingeist* 90 p. c. (0,836 — 841 spec. Gew.) Alkohol enthalten. (Diese Be-

stimmungen beziehen sich auf eine Temperatur von $60^{\circ} \text{F.} = 15,55^{\circ} \text{C.} = 12,44^{\circ} \text{R.}$) Durch wiederholte Destillationen erhält man ihn von diesen Graden der Reinheit. Ueber 90 p. c. hinaus läßt sich der Weingeist durch Destillation nicht entwässern (wenn man das darin enthaltene Wasser nicht in einen Zustand versetzt, in welchem es bei dem Siedepunkte des Alkohols seine Verdampfbarkeit verliert).

Reinen Alkohol erhält man durch Sättigung von 90procentigem Weingeist mit geschmolzenem Chlorcalcium und Destillation dieser Auflösung. Das Wasser bleibt in Verbindung mit Chlorcalcium zurück. Gebrannter Kalk, geglühte Pottasche können ebenfalls angewendet werden. Oder man bringt nach *Graham* zwei Schaaln, die eine mit 1 Theil Weingeist von 90 p. c. , die andere mit 3 Th. gebranntem Kalk unter die Luftpumpe, exantlirt bis der Weingeist anfängt zu sieden, und überläßt das Ganze einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Füllt man eine reine Ochsen- oder Schweinsblase mit Weingeist von 90 p. c. und hängt sie über ein warmes Sandbad einige Tage auf, so findet man ihn bis zu $96-98 \text{ p. c.}$ verstärkt. Wasser befeuchtet und durchdringt nämlich die Blase und verdunstet auf der Aussenseite, Weingeist befeuchtet sie nicht; es geht hierbei $\frac{1}{4}$ Alkohol verloren, indem durch die Poren des oberen, nicht mit Flüssigkeit gefüllten, Theils der Blase Alkoholdampf entweicht.

Der Alkohol, welcher aus Kartoffel-, Getreide- oder Wein-Brantwein dargestellt worden ist, erhält vom beigemischtem sog. Fuselöl einen eigenthümlichen Beigeruch; er wird davon im Kleinen am besten durch Rectifikation über etwas Kalihydrat (*Göbel. J. L.*) oder durch Digestion des Brantweins mit grobgepulverter, frischgeglühter Holzkohle (Fichten- oder Lindenkohle) in der Kälte befreit.

§. 77. *Eigenschaften.* Tropfbare, leicht bewegliche, sehr dünne, wasserhelle Flüssigkeit von $0,792-0,791$ (bei $16^{\circ} \text{R.} = 20^{\circ} \text{C.} = 68^{\circ} \text{F.}$) von $0,7947$ (bei $12^{\circ} \text{R.} = 15^{\circ} \text{C.}$) Siedet bei 62°R. (*Yelin und Fuchs*) $= 77,32^{\circ} \text{C.}$, bei $78,41 \text{ C.} = 62,5^{\circ} \text{R.}$ (*Gay-Lussac*) bei $28'' \text{ B.}$ Bei den höchsten bis jetzt hervorgebrachten Kältegraden wird reiner Alkohol nicht fest. (Spec. Gewicht des Dampfes siehe Tabelle.) Bricht das Licht stark, leitet nicht die Electricität. Riecht angenehm, durchdringend, wirkt stark berauschend. Leicht entzündlich, liefert beim Verbrennen, bei hinreichendem Sauerstoffzutritt, Kohlensäure und Wasser; bei Mangel an Sauerstoff setzt die Flamme Ruß ab. Der Alkohol zieht mit großer Begierde Wasser aus der Luft an, er entzieht wasserhaltigen thierischen Materien das Wasser (sie schrumpfen zusammen: Anwendung zur Aufbewahrung anatomischer Präparate). Wasser und Alkohol verbinden sich mit einander unter Wärmeentwicklung, mit Schnee vermischt entsteht ein hoher Kältegrad, das Volumen der Mischung ist kleiner als das ursprüngliche Volumen der beiden Flüssigkeiten. Die stärkste Zusammenziehung findet statt bei dem Verhältniß von 1 Atom Alkohol ($580,625 \text{ Th.}$) mit 6 At. Wasser ($674,88 \text{ Th.}$). 100 Vol. dieser Mischung enthalten $53,939 \text{ Vol.}$ Alkohol und $49,836 \text{ Wasser.}$ $103,735$ haben sich mithin auf 100 zusammengezogen. Spec. Gewicht dieser Mischung bei 10°C. (12°R.) $= 0,927.$

Der Siedepunkt einer Mischung von Alkohol mit Wasser steigt mit dem Wassergehalt bis zu einer gewissen Gränze. Weingeist von 94 p. c. besitzt denselben Siedepunkt wie reiner Alkohol; Weingeist von 96—99 p. c. siedet bei einer etwas niedrigeren Temperatur, woher es kommt, daß bei Darstellung von reinem Alkohol die ersten Portionen wasserhaltig sind, während wasserfreier später übergeht.

Ueber den Gehalt des wässerigen Weingeistes an Alkohol siehe die Tabelle am Ende des Buches.

Die *Reinheit und Güte des Weingeistes* hängt von seinem specifischen Gewicht ab. Er muß ferner wasserklar und fuselfrei seyn (das Fuselöl entdeckt sich auch beim Zumischen von weißem Vitriolöl, welches den fuselöhlhaltigen Weingeist roth färbt. — Nach *Vogel* ist Silbersolution noch empfindlicher gegen Fusel und andere ätherische Oele in Weingeist; eine solche färbt sich damit im Sonnenlicht bald roth, während ganz reiner Weingeist unverändert bleibt); überhaupt keinen Beigeruch haben, nicht sauer oder basisch reagiren, und muß sich beim Erhitzen leicht und ohne Rückstand verflüchtigen. Brantwein wird zuweilen mit scharfen Substanzen, spanischem Pfeffer, oder betäubenden Stoffen, Kokkelshörnern u. s. w., verfälscht. Dies giebt schon der scharfe oder widerlich bittere Geschmack, besonders nach dem Verdampfen des Weingeistes, zu erkennen. Kupfergehalt entdeckt Hydrothionsäure. (Ueber einen Zinngehalt des in zinnernen Flaschen aufbewahrten Weingeistes s. Magazin für Pharmacie Bd. 31. S. 227.) *Göbel* kocht Brantwein mit Aetzkali, auf 1 Unze etwa 4 Gran, bis auf $\frac{1}{4}$ Rückstand rasch ein, übergießt dann den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, wo sich Fuselgeruch (so wie überhaupt jeder Beigeruch des Brantweins) entwickeln wird.

Man wendet den Weingeist häufig in der Pharmacie an. Der rectificirte dient zur Bereitung der Tincturen (S. 152), geistiger Lösungen (S. 150), der geistigen Wässer (S. 178) und aromatischen Geister (S. 179) u. s. w. Der höchst-rectificirte wird zu ähnlichen Zwecken benutzt, zu Lösungen reiner Harze, Oele, Darstellung der Aetherarten u. s. w. — Absoluter Weingeist wird zur Darstellung einiger organischen Alkalien, und als Reagens (auf die Aechtheit des Ricinusöls u. s. w.) gebraucht.

Der Weingeist verschluckt, wie das Wasser, mehrere Gasarten. — Absoluter Alkohol löst etwas Phosphor, $\frac{1}{240}$, und Schwefel $\frac{1}{200}$. Die Verbindungen sind nicht officinell. *Buchner* schlägt aber die Phosphorlösung anstatt des phosphorhaltigen Aethers vor (Repert. für die Pharmacie Bd. 9. S. 368).

Weingeist und Ammoniak.

§. 78. Weingeist absorbirt viel Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur. — Ein Gemisch von 1 Theil Salmiakgeist und 2 Th. höchst-rectificirtem Weingeist ist der officinelle *weiniige Salmiakgeist* (*Liquor Ammoniaci vinosus*, Spirit. sal. Ammoniac. vinos.)

Weingeist und Iod.

Iod-Tinctur. (Tinctura Iodi.)

§. 79. Der Weingeist löst Iod schon bei gewöhnlicher Temperatur in bedeutender Menge. — Zum pharmaceutischen Gebrauch werden 48 Gran Iod in einer Unze durch Schütteln gelöst. — Eine dunkelbraune Tinctur. Riecht nach Iod, schmeckt widerlich herb nach Iod. — Zusatz von viel Wasser scheidet den größten Theil Iod wieder ab. Verwandelt sich mit der Zeit zum Theil in Hydriodnaphtha.

Anwendung. Innerlich, aber mit Vorsicht. Wirkt leicht giftig.

Weingeist und Kali.

Kalitinktur (Tinctura kalina.).

Synonyme. Scharfe oder tartarisirte Spiessglanztinktur, Weinsteinsalztinktur (Tinctura Antimonii acris seu tartarisata, Tinctura salis Tartari).

Basilii Valentini kannte schon im 15ten Jahrhundert die tartarisirte Spiessglanztinktur, welche mit der von *Hoffmann* 1722 eingeführten scharfen Spiessglanztinktur übereinkommt. — Man bereitete sie durch Digeriren des Rückstandes, welcher beim Verpuffen von gleichen Theilen Salpeter und Spiessglanzmetall erhalten wird, mit Alkohol. Da jedoch hiebei vom Alkohol keine Antimontheile, sondern nur Kali aufgenommen wird, so löst man jetzt letzteres geradezu in Weingeist. (Vergl. jedoch hierüber *Hermstädt* im Berliner Jahrbuch der Pharmacie Bd. 32. S. 43. und *Klauer Ann. d. Pharm.* XIV. S. 270.)

§. 80. Die Kalitinktur bereitet man, indem 1 Theil trocknes Aetzkali mit 6 Theilen höchst-rectificirtem Weingeist in gelinder Wärme digerirt wird, bis sich nichts mehr löst. Gutes geschmolzenes Aetzkali löst sich in Weingeist schon durch bloßes Schütteln in einigen Stunden unter beträchtlicher Erwärmung. Man wendet aber bei Bereitung der Kalitinktur Wärme an, um ihr Farbe zu geben, was unnöthig und im Grunde zweckwidrig ist. Die klare Flüssigkeit wird vom Bodensatz abgossen und in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt. — Es ist eine hellbräunliche Flüssigkeit, die mit der Zeit immer dunkler wird (indem das Kali zerlegend auf den Weingeist wirkt, wodurch Aldehydharz, Essigsäure und Ameisensäure erzeugt wird); riecht nach Weingeist, schmeckt und wirkt sehr ätzend alkalisch. — Die Bestandtheile erhellen aus dem Angegebenen.

Die Güte der Tinktur besteht in ihrem Gehalt an Alkohol und Aetzkali. Ersteren giebt der Geruch, die Entzündlichkeit u. s. w. zu erkennen, letzteres wird ausser dem Geschmack (indem man die Tinktur mit viel Wasser verdünnt) durch Säurezusatz bestimmt, von welchen die gehörige Menge neutralisirt werden muß. Die Farbe allein entscheidet nichts.

Anwendung. Die Spiessglanztinktur wird, mit vielem Wasser verdünnt, innerlich gegeben. Sie verträgt keine Säuren und zerlegt fast alle Salze, ausgenommen kalibaltige.

Gegen *Natron* verhält sich der Weingeist wie gegen Kali. Die Verbindung ist nicht officinell.

Die *erdigen Alkalien* (S. 197) sind schwerlöslich oder unlöslich in Weingeist.

§. 81. Der Weingeist absorbirt ferner die meisten Gase, ähnlich dem Wasser. Er nimmt von manchen weit mehr auf als das Wasser, z. B. von Sauerstoff, Stickoxidul, Kohlensäure, ölbildendem Gas u. s. w. Er löst ferner viele Salze. Von den anorganischen sind (bis auf einfach kohlen-saures Kali) alle an der Luft zerfließliche in Weingeist leichtlöslich (Scheidung derselben von andern durch Weingeist); ferner die Schwefellebern. — Der absolute Alkohol geht nach *Graham* mit mehreren in demselben leichtlöslichen Salzen feste kristallisirbare Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen ein, ähnlich wie Wasser als Hydrat- und Kristallisations-Wasser, und bildet damit *Alkoholate*. (Vergl. *Magaz. f. Pharm.* Bd. 28. S. 337.) Doch sind diese Verbindungen meistens leicht zerlegbar. — Die meisten organischen Säuren sind in Weingeist löslich. Sehr viele

organischsaure Salze mit anorganischen Salzbasen, auch solche, die nicht zerfließlich sind, lösen sich leicht in Weingeist. — Mehrere Lösungen der Art sind officinell, wie die Lösung der Oelnatron-Seife in Weingeist, *Seifenspiritus* (*Spiritus saponis*), der Talgseife in Alkohol, *Opodeldoc*. — Die Vorschriften zur Bereitung dieser Lösungen sind in den Dispensatorien. Der Weingeist ist das beste Lösungsmittel der Aetherarten, der ätherischen Oele und der meisten Harze. In geringerer Menge löst er die Fette. Der wässrige Weingeist löst die Fette nicht, dagegen löst er leicht den sogenannten Extractivstoff, welcher zuweilen (im unreinen Zustande?) in absolutem Weingeist unlöslich ist; ferner den Zucker u. s. w. Alkohol löst ferner mehrere stickstoffhaltige indifferente Stoffe, wie Piperin, Caffein u. s. w., und alle organische Salzbasen.

Aether und Weingeist.

Aetherhaltiger Weingeist (Spiritus vini aethereus).

Synonyme. Schwefeläther-Weingeist, *Hoffmann's* schmerzstillende Flüssigkeit, *Hoffmännische* Tropfen (*Spiritus sulphurico-aethereus*, *Liquor anodinus mineralis Hoffmanni*).

Die Geschichte des Schwefelätherweingeistes fällt mit der des Aethers zusammen. *Hoffmann*, der in der ersten Hälfte des 18ten Jahrhunderts lebte, trug vieles zu seiner Bekanntmachung bei. Daher er nach ihm benannt wurde.

§. 82. Den ätherhaltigen Weingeist erhält man am einfachsten durch Vermischen von 3 Theilen fuselfreiem Weingeist mit 1 Theil Aether. Auch bereitet man ihn durch Destillation eines Gemisches von 1 Theil Vitriolöl und 4 Theilen Weingeist, wobei man wie bei der Aetherbereitung nach älterer Angabe verfährt. Das Destillat wird auf die beim Aether angegebene Art gereinigt und rectificirt.

§. 83. Die *Eigenschaften* des ätherhaltigen Weingeistes sind denen des Aethers ähnlich, nur riecht und schmeckt er etwas weniger nach Aether, zugleich nach Weingeist, ist etwas weniger flüchtig; mit gleichen Theilen Wasser vermischt scheidet er etwas Aether ab, in jedem gröfsern Verhältniß ist er mit Wasser ohne Trübung mischbar. Sein spec. Gewicht beträgt 0,820 bis 0,825.

Seine *Prüfung* erhellt aus den angegebenen Eigenschaften. Er muß rein nach Aether und Weingeist, nicht fuselig oder schwefelicht riechen, nicht Lackmus röthen. Mit Wasser vermischt darf er nicht milchig werden, und schweres Oel absondern; muß sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig verflüchtigen. Wird er mit seinem gleichen Volumen essigsaurer Kalilösung (aus gleichen Theilen Salz und Wasser bereitet) geschüttelt, so muß sich der vierte Theil als Aether absondern.

Die Hoffmännischen Tropfen werden wie der Aether angewendet.

Aether, Weingeist und Eisenchlorid.

Eisenchloridhaltiger Aetherweingeist (Spiritus vini aethereus martiatus).

Synonyme: Eisenhaltiger schmerzstillender Liquor, *Bestuscheff's* Nerventinktur, *de Lamotte's* Goldtropfen (*Spiritus sulphurico-aethereus martiatus*, *Liquor anodinus martiatus*, *Tinctura tonico-nervina Bestuscheffi*).

Diese Composition wurde 1725 von *Bestuscheff* erfunden und als Geheimmittel verkauft. *De Lamotte* erhielt das Geheimniß von einem Laboranten bei *Bestuscheff*, und verbreitete es in Frankreich. Man glaubte lange, die Tinktur sey goldhaltig, bis die russische Kaiserin *Katharina* das Geheimniß den Erben *Bestuscheff's* abkaufte und die Bereitung bekannt machen liefs. Die Originalvorschrift ist äusserst umständlich und langwierig. *Klaproth*, *Bucholz*, *Trommsdorff* u. A. verbesserten und vereinfachten die Darstellung dieses Mittels.

§. 84. Der eisenchloridhaltige Aetherweingeist wird am einfachsten auf folgende Art bereitet. Gleiche Theile an der Luft zerflossenes Eisenchlorid (Eisenöl) und Aether werden 1 bis 2 Stunden anhaltend geschüttelt und die wässerige Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter von dem eisenhaltigen Aether getrennt. Oder man löst 1 Theil wasserfreies oder wasserhaltiges kristallisirtes Eisenchlorid in 4 Th. Aether durch anhaltendes Schütteln, und trennt die durch Absetzen klar gewordene Flüssigkeit von dem Ungelösten. Dieser, auf eine oder die andere Art erhaltene Eisenchlorid haltende Aether wird mit 2 Theilen Weinalkohol vermischt, und in verschlossenen, weissen, etwas hohen, engen Gläsern so lange den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis die Flüssigkeit ganz entfärbt und völlig wasserklar ist.

Erklärung. Die entfärbte Auflösung enthält die Produkte, welche durch die gegenseitige Zersetzung des Eisenchlorids mit Aether entstehen (s. ätherische Eisenchloridlösung). Durch den zugesetzten Weingeist wird eine Portion Eisenchlorür in Auflösung behalten.

§. 85. Die *Eigenschaften* des eisenchloridhaltigen Aetherweingeistes sind: Er ist, frisch bereitet, eine farblose Flüssigkeit, erhält aber mit der Zeit, an einem dunkeln Orte aufbewahrt, wenn das Gefäß öfters geöffnet wird, eine schöne goldgelbe Farbe; hat neben dem ätherischen einen starken eisenhaften Geschmack; verhält sich sonst wie ätherhaltiger Weingeist. — *Bestandtheile:* Eisenchlorür, Aether, Weingeist und etwas Salzäther (Aldehyd).

Prüfung auf seine Reinheit und Güte. Er muß entweder wasserhell oder goldgelb, nicht braungelb, gefärbt seyn; darf keinen ocherartigen Bodensatz fallen lassen, welches der Fall ist, wenn er nicht dem Lichte ausgesetzt wurde, und keine freie Salzsäure enthält. Der Geschmack desselben muß ätherisch und herb eisenhaft, nicht sauer, seyn; wässrige Alkalien, damit geschüttelt, müssen einen weissen oder schmutzig blaugrünen, keinen gelben, Niederschlag veranlassen. Hydrothionsäure darf ihn, wenn er mit wenig Säure versetzt wurde, nicht dunkel färben.

Medicinische Anwendung. Der eisenchloridhaltige Aetherweingeist wird innerlich in Tropfen, auch Mixturen beigemischt, gegeben. Darf nicht mit Substanzen vermischt werden, welche mit Chlor unlösliche Verbindungen bilden und die Eisenoxidsalze zerlegen.

Die Lösung des *Sublimats* in Aether wird auch als Arzneimittel angewendet.

Der Aether löst auch andere Chlormetalle, wie Chlorzink, Chlorgold u. s. w. Bis jetzt ist sonst keine derartige Verbindung officinell. Sie lassen sich aber, wenn sie verordnet werden, am einfachsten durch unmittelbares Lösen des Chlormetalls in Aether darstellen. Insofern nämlich diese Verbindungen in Aether löslich sind.

§. 86. Der Aether löst ferner viele Substanzen, welche in Weingeist löslich sind, wie einige organische Säuren, Essigsäure, Gallussäure, Benzoesäure, Oel- und Talg-Säure; ätherische Oele und Fette, Wachs, viele Harze; mehrere in Weingeist lösliche Harze (sogenannte Halbharze?) sind in Aether unlöslich, dagegen andere, die in Weingeist unlöslich sind, sich in Aether lösen. Auch manche organische Salzbasen sind in Aether löslich, andere darin unlöslich. Dient darum zur Ausscheidung derselben und zur Trennung der löslichen von den unlöslichen.

Die Säuren zerlegen das Hydrat des Aethers (den Alkohol); die Sauerstoffsäuren, indem sie sich mit dem Aether verbinden, die Wasserstoffsäuren, indem sie den Aether (das Aethyloxid) zerlegen; in dem erstern Falle entstehen saure Salze, in dem andern Verbindungen des Aethyls mit den Radikalen der Wasserstoffsäuren. Mit Kalium und Natrium zusammengebracht, wird das Hydratwasser des Alkohols zerlegt, es entwickelt sich Wasserstoffgas und es entsteht Kalium- und Natriumoxid, die mit dem Aether kristallisirbare Verbindungen bilden.

Aethyl und Chlor.

Aethylchlorür. Formel: $C_4 H_{10} Cl_2 = Ae, Cl_2.$

1 At. Aethyl = 368,14

1 Aeq. Chlor = 442,65

1 At. Aethylchlorür = 810,79

Synon. Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther oder leichte Salznaphtha (Aether hydrochloricus, muriaticus, Naphta muriatica).

Bildung. Entsteht überall, wo Salzsäure mit Alkohol oder Aether zusammenkommt, ferner bei Destillation vieler leicht zersetzbarer Chloride, wie Antimonchlorür und -Chlorid, Zinnchlorid, Platinchlorid mit Alkohol etc.; in den letzteren Fällen ist dem Aethylchlorür stets Aldehyd beige-mischt; bei Destillation von Salzsäure mit essigsaurem, oxalsaurem und anderen Aethyloxidsalzen.

§. 87. *Darstellung.* Man sättigt Alkohol mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und destillirt im Wasserbade. Das übergehende Produkt wird durch eine Röhre in eine zweihalsige Flasche geleitet, welche etwas Wasser enthält und mit Wasser von 20 — 25° umgeben ist; die andere Oeffnung steht mittelst einer zweiten Röhre mit einem mit Eis umgebenen Kühlapparat in Verbindung. Oder man gießt in einen Destillirapparat eine Mischung von 3 Theilen Schwefelsäure-Hydrat und 2 Theilen Alkohol auf 4 Th. geglühtes Kochsalz, und verfährt auf dieselbe Weise. Wenn man das erhaltene Produkt in der mit Eis umgebenen Flasche, worin es aufgefangen wurde, eine Zeitlang mit groben Stücken Chlorcalcium in Berührung läßt, so wird das Aethylchlorür wasser- und weingeistfrei; man gießt es nach 24 Stunden in kleine wohlzuerschließende Glasgefäße ab, die man auf dem Stöpsel stehend aufbewahrt.

§. 88. *Eigenschaften.* Farblose Flüssigkeit, von durchdringend gewürzhaft, etwas knoblauchartigem Geruch, von

0,874 spec. Gewicht bei 5°, siedet bei 11°, röthet nicht Lackmus, löst sich in 24 Th. Wasser, die Auflösung schmeckt kühlend gewürzhaft, trübt nicht salpetersaures Silberoxid, leicht entzündlich, mit leuchtender Flamme, mit grünem Saum und Ausstofsung von Salzsäuredämpfen verbrennend; zerlegt sich, durch eine glühende Röhre geleitet, in gleiche Raumtheile ölbildendes Gas und Salzsäure, sein Dampf mit Chlorgas gemischt, zuerst 24 Stunden im Dunkeln gelassen, sodann dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird davon zersetzt in Kohlenstoffchlorid (C_4Cl_{12}) und Salzsäure (*Laurent*). Mit Alkalihydraten längere Zeit in Berührung, zerlegt er sich in Chlorometall und in Aethyloxidhydrat (Alkohol). Mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar.

Aethyl und Brom.

Aethylbromür. $AeBr_2$.

Synon. Bromwasserstoffsäureäther. Von *Serullas* entdeckt.

Darstellung: Man löst 1 Th. Brom in 4 Th. Alkohol, bringt diese Auflösung in eine tubulirte Retorte, welche mit einem guten Kühlapparat in Verbindung steht, und setzt nun $\frac{1}{8}$ von dem Gewichte des Broms Phosphor hinzu. Nachdem die starke Wärmeentwicklung bei der Auflösung des Phosphors nachgelassen hat, destillirt man in gelinder Wärme. Zusatz von Wasser zu dem Destillate scheidet den Aether ab. *Eigenschaften:* Farblose, wasserhelle, sehr flüchtige Flüssigkeit, von durchdringend ätherartigem Geruch und Geschmack, schwerer wie Wasser, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, durch Berührung mit Wasser nicht zersetzbar.

Aethyl und Iod.

Aethyljodür. AeI_2 .

Synonyme. Iodwasserstoffäther. Entdeckt von *Gay-Lussac*.

Darstellung: Beim Sättigen von Alkohol mit Iodwasserstoffsäure und Destillation, oder durch Anwendung von Iodphosphor und Alkohol, wie bei der vorhergehenden Darstellung, wird diese Verbindung erhalten. *Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit, von durchdringend ätherartigem Geruch; siedet für sich bei 71,5°, mit Wasser zum Aufwallen erwärmt steigt die Temperatur desselben nicht über 64,8° C.; spec. Gewicht bei 22,3° = 1,9206; schwierig entzündlich, (sein Dampf, durch ein glühendes Porzellanrohr geleitet, wird zersetzt in Kohle, Iod und einen neuen, nicht untersuchten Körper, welcher Iod und Kohlenstoff enthält, wenig flüchtig und in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslich ist.) Das Aethyljodür benetzt nicht Glas, wird bei der Einwirkung der Luft roth, unter Absatz von Iod. Mit Alkohol und Aether mischbar.

Bei der Bildung des Aethyl-Bromürs und -Iodürs mit Brom- oder Iod-Phosphor zerlegt sich das letztere mit dem Wasser des Aethyloxidhydrats in eine Phosphorsäure und Brom- und Iodwasserstoffsäure, die, mit dem Aether des Alkohols im Entstehungsmoment zusammenkommend, sich damit in Wasser und in die Haloide des Aethyls zerlegen, oder der Phosphor oxidirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Aethers und giebt ein Aequivalent Brom oder Iod an das Aethyl ab. 3 At. Alkohol mit 1 At. Phosphorjodür werden in letzterem Falle geben 1 At. Phosphorigesäurehydrat und 3 At. Aethyljodür $3AeO, 3aq + P_2I_6 = 3AeI_2 + P_2O_3 + 3aq$.

Aethyl und Schwefel.

Aethylsulfür. AeS .

Schwefelwasserstoffsäureäther. Soll sich nach *Döbereiner* bilden beim Auflösen von Schwefeleisen in Alkohol, der mit salzsaurem Gas gesättigt

1st. Beim Zusatz von Wasser wird er aus der Flüssigkeit gefällt. Nach Löwig soll er durch Destillation von trockenem Schwefelkalium (KS), Schwefelbarium (BaS) mit ätherschwefelsaurem Kali entstehen. Da aber beide Chemiker keine der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers angeben (spec. Gewicht, Siedepunkt etc.), und seine chemischen sehr ähnlich der folgenden Verbindung sind, so bedarf ihre Existenz einer weiteren Bestätigung.

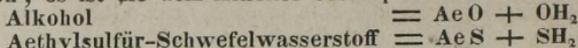
Aethylsulfür - Schwefelwasserstoff, Mercaptan.

Entdeckt von Zeise. Formel: AeS, SH_2 .

Darstellung. Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Aethyl-oxidkalk, von 1,28 spec. Gewicht, vermischt man mit einer Kalilauge von gleicher Stärke, die man vorher mit Schwefelwasserstoffsäure vollkommen gesättigt hat und destillirt im Wasserbade mit sorgfältiger Abkühlung. Das erhaltene Destillat wird beim Vorhandenseyn von freiem Schwefelwasserstoff, Weingeist und Wasser durch Rectifikation über etwas Quecksilber-oxid und Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt.

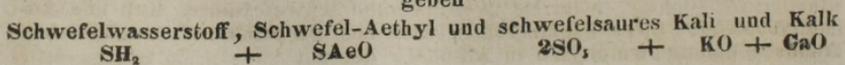
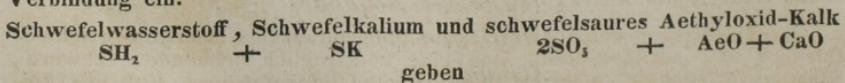
Eigenschaften. Farblose, ätherartige, wasserklare, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringend unangenehmem, zwiebelartigem Geruch, siedet bei $36^\circ,2$ (nach Zeise bei $62-63^\circ$), von 0,842 spec. Gewicht bei 15° , von 0,835 bei 21° ; höchst entzündlich mit blauer Flamme verbrennend, mit Weingeist und Aether mischbar, in Wasser in geringer Menge löslich, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, erstarrt bei einem hohen Kältegrad zu einer blätterig kristallinischen Masse. Schwefel, Phosphor und Iod lösen sich darin auf.

Der chemische Charakter dieser Verbindung ergibt sich aus ihrer Constitution; es ist die dem Alkohol correspondirende Schwefelverbindung



Wie in den Hydraten von Basen spielt in dem Alkohol das Hydratwasser die Rolle einer schwachen Säure; in dem Mercaptan ist dieses Wasser durch seine correspondirende Schwefelverbindung, durch Schwefelwasserstoffsäure, ersetzt. Beim Zusammenbringen von Schwefeläthyl-Schwefelwasserstoff mit Metalloxyden wird der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ersetzt durch ein Aequivalent von Metall, es entstehen Schwefelmetalle, welche mit dem Aethylsulfür festere oder schwächere Verbindungen eingehen. Es entstehen analoge Verbindungen, wenn der Schwefelwasserstoff (die Säure) darin ersetzt wird durch correspondirende saure Sulfide, aber die Verbindungsfähigkeit der Basis (des Aethylsulfürs) mit den Schwefelmetallen, welche den Schwefelwasserstoff ersetzen sollen, nimmt in dem nämlichen Verhältniß ab, als der Charakter derselben sich mehr dem der Basen selbst nähert. Kali und Natronhydrat haben auf Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff keine bemerkbare Einwirkung, Quecksilber- und Goldoxid werden davon unter heftiger Wärmeentwicklung in Schwefelmetalle verwandelt, die eine salzartige Verbindung mit dem Schwefeläthyl bilden; sie werden, mit Ausnahme des Aethylsulfür-Goldsulfids, durch Schwefelwasserstoffsäure, als dem stärkeren sauren Sulfid, wieder zerlegt, indem dieses unter Abscheidung von Schwefelmetall an seine Stelle tritt.

Bildung. Schwefelsaurer Aethyl-oxid-Kalk zerlegt sich mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium in schwefelsaures Kali, schwefelsauren Kalk und Schwefeläthyl-Schwefelwasserstoff. Das Kalium in dem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium tritt an die Stelle des Aethyls in dem schwefelsauren Aethyl-oxid-Kalk, das Aethyl nimmt seinen Platz in der ersten Verbindung ein.



Verbindungen des Schwefeläthyls.

Sie werden im Allgemeinen gebildet durch direktes Zusammenbringen der wässerigen oder weingeistigen Lösung des Aethylsulfür-Schwefelwasserstoffs mit den entsprechenden Metalloxiden, mit deren Chloriden oder mit ihren Sauerstoffsalzen. Der Sauerstoff des Metalloxids verbindet sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, damit Wasser bildend, während das Metall an seine Stelle tritt. Die Verbindungen des Aethylsulfürs mit Kalium- und Natrium-Sulfür können nur durch direktes Zusammenbringen von Kalium und Natrium mit Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff gebildet werden, es entwickelt sich in diesem Falle Wasserstoffgas und es entstehen weisse kristallinische Verbindungen von Aethylsulfür mit Schwefelkalium oder -Natrium, die durch Wasser augenblicklich wieder in Kali und Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

Alle Verbindungen des Aethylsulfürs mit Schwefel-Blei, -Kupfer, -Quecksilber, -Gold sind unzerlegbar durch Alkalien und die meisten Säuren; sie sind im Wasser unlöslich.

Aethylsulfür-Schwefelblei, Bleimercaptid. AeS, PbS. Citrongelbe Nadeln- und Blättchen.

Aethylsulfür-Schwefelquecksilber, Quecksilbermercaptid. AeS, HgS. Weisse, kristallinische, fettig anzufühlende Masse, schmelzbar bei 85–87° zu einer klaren Flüssigkeit, löslich in siedendem Alkohol und daraus kristallisirbar, wird bei der trocknen Destillation zersetzt unter Bildung von Zinnober, metallischem Quecksilber und einer farblosen, flüchtigen, nicht untersuchten Flüssigkeit.

Aethylsulfür-Schwefelgold. AeS, Au₂S. Farbloser, dicker, gallertartiger Niederschlag. Liefert bei der Destillation eine farblose, nicht untersuchte Flüssigkeit, unter Abscheidung von sehr wenig Schwefel und metallischem Gold.

Aethylsulfid.

Bei Destillation von höheren Schwefelungsstufen des Kaliums (namentlich KS₃) und Bariums mit schwefelsaurem Aethyloxid-Kali erhält man neben Aethylsulfür-Schwefelwasserstoff, einen andern, bei weitem weniger flüchtigen, Körper, den *Zeise Thialöl* nennt, und von welchem er es wahrscheinlich gemacht hat, dafs es eine Verbindung des Aethyls mit 3 At. Schwefel ist.

Aethylselenür.

Soll nach *Löwig* durch Destillation von Selenkalium mit schwefelsaurem Aethyloxid-Kali gebildet werden können.

Aethylcyanür.

Cyanwasserstoffsäureäther. Ae, Cy₂. Entdeckt von *Pelouze*. Man unterwirft ein trocknes Gemenge von gleichen Theilen schwefelsaurem Aethyloxidkali mit Cyankalium einer gelinde steigenden Wärme. Das erhaltene Produkt wird bei gelinder Wärme über Chlorcalcium rectificirt. *Eigenschaften:* Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Knoblauchgeruch, siedet bei 82°; spec. Gewicht 0,7; wird durch Quecksilberoxid, nicht durch Alkalien, zerlegt; sehr giftig, brennbar, mischbar mit Alkohol und Aether, löslich in geringerer Menge in Wasser. *Bildung:* Das Aethyloxid in dem schwefelsauren Aethyloxidkali zerlegt sich mit Cyankalium in Kali, was sich mit der Schwefelsäure verbindet, und Aethylcyanür, was überdestillirt.

Aethylschwefelcyanür.

Bei Destillation von Schwefelcyanalium mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol erhält man eine unerträglich riechende, schwere, ölarartige Flüssigkeit, während im Rückstand schwefelsaures Kali und Ammoniak bleibt. Diese Flüssigkeit scheint frei von Stickstoff, nemlich einer Cyanverbindung, zu seyn.

Aethyloxidsalze.

§. 89. Das *Aethyloxid* (der Aether) bildet mit den Säuren *saure* und *neutrale Salze*. In Beziehung auf seine Fähigkeit, die Säuren zu neutralisiren, folgt es den allgemeinen Gesetzen der Sättigungscapacität der Säuren.

Die *neutralen Aethyloxid-Salze* sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie unterscheiden sich von den anorganischen Salzen dadurch, daß die Säure oder das Aethyloxid bei gewöhnlicher Temperatur darin nicht ersetzbar sind durch andere Säuren oder durch Metalloxyde, wenn sie mit andern anorganischen Salzen vermischt werden. (Oxalsaures Aethyloxid giebt mit einer weingeistigen Auflösung von Chlorecalcium keinen Niederschlag von oxalsaurem Kalk etc.)

§. 90. Bei Berührung mit den Hydraten der Alkalien werden sie bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, zerlegt, indem sich das Alkali mit der Säure verbindet; der freigewordene Aether vereinigt sich in diesem Falle mit dem Hydratwasser des Alkali's zu Alkohol.

§. 91. Manche von diesen neutralen Salzen werden durch Alkalien und Metalloxyde nur zur Hälfte zersetzt, so daß sich Doppelsalze bilden, welche Aethyloxid und eine metallische Basis enthalten. Alle bis jetzt bekannten Doppelsalze dieser Art sind im Wasser löslich, sie besitzen in Beziehung auf den Zustand der einen Base des Aethyloxids den nemlichen Charakter wie die neutralen Salze, so daß also die Säuren durch die gewöhnlichen Reactionen, welche den anorganischen Verbindungen angehören, nicht nachgewiesen werden können. Sie sind in diesem Verhalten ähnlich den Doppelsalzen, welche Chromoxyd und andere Basen mit Kleesäure bilden, in welchen die Kleesäure, z. B. durch Kalksalze, nicht angezeigt wird. In diesen Doppelsalzen läßt sich das Metalloxyd vertreten durch andere Metalloxyde, es kann denselben durch stärkere Affinitäten entzogen werden, in diesem Falle wird es ersetzt durch ein Aequivalent von Wasser, und es entstehen die sogenannten sauren Aethyloxidsalze.

Die *sauren Aethyloxidsalze* besitzen im concentrirten Zustande eine gewisse Beständigkeit; sie lassen sich auf 100° erhitzen ohne Veränderung, manche davon, deren Säuren nicht oder nur wenig flüchtige Hydrate bilden, zerlegen sich bei einer höheren Temperatur in Aether, der sich abscheidet, und in das Hydrat der Säure, was zurückbleibt; werden diese sauren Salze mit vielem Wasser verdünnt, so zerlegen sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller in der Wärme, es entsteht ein Hydrat der Säure und der sich abscheidende Aether vereinigt sich mit Wasser zu Weingeist.

§. 92. Wird concentrirtes saures schwefelsaures Aethyloxid mit Lösungen der Hydrate vieler andern Säuren erwärmt, so ist es meistens der Fall, daß sich diese andern Säuren mit dem Aethyloxid des sauren Salzes verbinden zu einem neutra-

len Salz, während ein Hydrat der Schwefelsäure zurückbleibt. (Schleimsäure, Oelsäure, Talgsäure, mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol giebt schleimsaures, ölsaures, talgsaures etc. Aethyloxid.)

§. 93. Werden die concentrirten sauren Aethyloxidverbindungen mit andern Salzen der Destillation unterworfen, deren Säuren flüchtig sind und flüchtige Verbindungen mit Aethyloxid bilden, so verbindet sich die Säure des Aethyloxidsalzes mit der Basis des andern Salzes und das Aethyloxid geht in Verbindung mit der flüchtigen Säure über; auf diesem Wege werden alle neutralen Aethyloxidsalze mit flüchtigen Säuren dargestellt. (Saures schwefelsaures Aethyloxid mit essigsauerm Kali, ameisensaurem Kali, der Destillation unterworfen, giebt neutrales essigsaures, ameisensaures Aethyloxid etc. und saures schwefelsaures Kali.)

§. 94. Die neutralen Doppelsalze des Aethyloxids, wenn sie mit manchen Säuren erhitzt oder der Destillation unterworfen werden, zerlegen sich in ein saures Salz mit metallischer Basis, was zurückbleibt, während der Aether mit der zugesetzten Säure eine Verbindung bildet. (Schwefelsaures Aethyloxid-Kali giebt mit Oenanthsäurehydrat, Essigsäurehydrat, erwärmt, önanthsaures, essigsaures Aethyloxid und im Rückstand saures schwefelsaures Kali.)

Benzoylchlorid zerlegt sich, mit Alkohol erwärmt, auf Kosten seines Hydratwassers in Salzsäure und in Benzoesäure, die sich mit dem freierwerdenden Aethyloxid zu neutralem benzoesaurem Aethyloxid vereinigt.

Aethyloxid und Schwefelsäure.

Saures schwefelsaures Aethyloxid. Aetherschwefelsäure.

Formel: $2SO_3$, AeO.

2 At. Schwefelsäure	= 1002,33
1 At. Aethyloxid	= 468,14
<hr/>	
1 At. saures schwefelsaures Aethyloxid	= 1470,47

Die neutrale Verbindung des Aethyloxids mit Schwefelsäure ist unbekannt. Die saure Verbindung, bekannt unter dem Namen Wein- oder Aetherschwefelsäure, erhält man direkt, wenn man Aetherdampf in Schwefelsäurehydrat leitet, solange derselbe noch aufgenommen wird. Wird diese Mischung nach einigen Stunden mit Wasser vermischt, so scheidet sich der unverbundene Aether ab, ein anderer bleibt in Verbindung mit Schwefelsäure. Das wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloxid entsteht am leichtesten und in größter Menge beim Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Alkohol.

Hierbei zerlegt die Schwefelsäure den Alkohol, indem sie sich mit dem Aether verbindet; der Wassergehalt des Alkohols und der Schwefelsäure bleibt mit dem gebildeten sauren schwefelsauren Aethyloxid vereinigt.

a) Man hat die Erfahrung gemacht, daß Schwefelsäurehydrat, welches mit 55 p. c. Wasser (1 At. wasserfreie Säure auf 4 At. Wasser) verdünnt worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur diese Zersetzung nicht bewirkt, daß sie hingegen erfolgt, wenn diese Mischung zum Sieden erhitzt wird.

b) Man hat ferner gefunden, daß beim Erkalten dieser Mischung die Menge des gebildeten sauren Aethyloxidsalzes wieder abnimmt, daß bei Verdünnung derselben mit Wasser das saure Salz eine weitere Zerlegung erfährt.

c) In diesem Falle scheidet sich das Aethyloxid wieder von der Säure ab, es vereinigt sich wieder mit Wasser zu Alkohol.

d) Eine Mischung von 9 Th. Schwefelsäurehydrat mit 5 Th. Weingeist von 85 p. c. Alkoholgehalt, welche bis auf ihren Siedepunkt erhitzt wor-

den ist, enthält genau die Bestandtheile von 2 At. wasserfreier Schwefelsäure, 1 At. Aether, oder von 1 At. wasserfreiem saurem schwefelsaurem Aethyloxid mit 4 At. Wasser.

Nach der gewöhnlichen Annahme zerlegen sich die 2 At. Schwefelsäurehydrat mit 1 At. Alkohol in der Weise, daß nur die Hälfte der ersten eine Verbindung eingeht mit Aether, so daß demnach eine verdünnte Schwefelsäure mit 4 At. Wasser und auf der andern Seite wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloxid entsteht, es wäre ferner hiernach die Hälfte des Alkohols frei in der Mischung. Beide Voraussetzungen sind gänzlich unstatthaft.

e) Wenn nemlich das saure schwefelsaure Aethyloxid seinen Doppelsalzen analog zusammengesetzt ist (s. §. 91.), so muß neben dem Aethyloxid noch eine gewisse Menge Wasser die Stelle eines zweiten Atoms Basis vertreten; man hat ferner aus dem Verhalten der Aethermischungen bei der Destillation Grund zu glauben, daß das saure schwefelsaure Aethyloxid zum Wasser eine ebenso große Verwandtschaft besitzt, als die Schwefelsäure selbst, die einen seiner Bestandtheile ausmacht. In diesem Falle müßte aber die Mischung eine wasserhaltige Schwefelsäure mit weniger als 4 At. Wasser enthalten, und eine solche kann neben freiem Alkohol nicht bestehen ohne ihn zu zerlegen, d. h. saures schwefelsaures Aethyloxid zu bilden (siehe a).

f) Eine Mischung von 100 Th. Schwefelsäurehydrat, 48 Th. Alkohol und 18½ Th. Wasser (2 At. Schwefelsäure, 1 At. Aether und 6 At. Wasser) siedet z. B. bei 140°. Wäre darin nur die Hälfte der Schwefelsäure als wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloxid vorhanden, so müßte ein Hydrat der Schwefelsäure mit 6 At. Wasser neben freiem Alkohol sich vorfinden; eine bis zu diesem Punkt verdünnte Säure kocht aber schon bei 106°.

g) Leitet man durch diese beiden Mischungen einen Strom von trockenem Chlorgas, so wird keine Salzsäure gebildet. Da nun der freie Alkohol bei 78° C. siedet und durch Chlor augenblicklich zerlegt wird in Salzsäure und in chlorhaltige Produkte, da die Aethyloxidsalze hingegen durch Chlor keine Veränderung erfahren, so geht aus diesem Verhalten hervor, daß diese Mischung keinen freien Alkohol enthält. Da nun ferner sich in dieser Mischung Aether und Schwefelsäure in dem Verhältniß befinden, wie in dem sauren schwefelsauren Aethyloxid, so folgt daraus, daß sie keine freie Schwefelsäure enthalten kann, daß sie also als eine Verbindung von saurem schwefelsaurem Aethyloxid mit Wasser betrachtet werden muß.

h) Ueber die Temperatur von 140° erwärmt zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxid in dieser Mischung in Aether und Wasser, welche überdestilliren, es entsteht ein dem Sieden ähnliches Aufwallen, indem der Aether Gaszustand annimmt. Wird derselben Schwefelsäurehydrat zugesetzt, so muß die Temperatur auf 150—160° gesteigert werden, ehe diese Zersetzung erfolgt. Bei einem großen Uebermaße von Schwefelsäure schwärzt sich die Mischung, es destilliren nur Spuren von Aether, der größte Theil davon wird in neue Produkte zerlegt.

i) Setzt man dieser Mischung Alkohol zu, so destillirt der Alkohol im wasserfreien Zustande wieder ab, bis die Temperatur auf 126—127° gestiegen ist, wo sich neben Alkohol Spuren von Aether entwickeln. Die Zerlegung des sauren schwefelsauren Aethyloxids fängt also an bei einer Temperatur von 127°, wenn Alkohol im Uebermaße vorhanden ist. Setzt man derselben so viel Wasser zu, daß ihr Siedpunkt unterhalb 126° herabfällt, so erhält man bei der Destillation keinen Aether, sondern Alkohol.

k) Leitet man durch die auf 140° erwärmte Aethermischung einen Strom trockner Luft, so sinkt der Siedpunkt bis auf 134°, bei der Abkühlung derselben verdichtet sich kein Aether, sondern Alkohol.

Dieses Verhalten findet in dem Folgenden seine Erklärung: l) Ueber die Temperatur von 140° hinaus erhitzt zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxid in Aether, der sich im Gaszustande abscheidet, und in Schwefelsäure, die sich mit dem unzerlegten Theile mischt.

m) Denkt man sich jedes Theilchen des wasserhaltigen sauren schwefelsauren Aethyloxids aus Aether, wasserfreier Schwefelsäure und Wasser

zusammengesetzt, so ist klar, daß die wasserfreie Schwefelsäure in dem Moment, wo sie sich von dem Aether trennt, sich alles freien oder gebundenen Wassers in der Umgebung des Aethers bemächtigen muß.

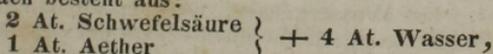
n) In dem Augenblick also, wo Aether frei wird, hindert ihn die gleichfalls freie Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden und damit Alkohol zu bilden. Wenn aber der Aetherdampf durch das unzerlegte wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloxid streicht, so muß in dem Aethergase eine gewisse Quantität seines Wassers zum Verdampfen gebracht werden, beide vereinigen sich in diesem Falle nicht miteinander.

Die Oberfläche der wallenden Flüssigkeit besitzt die Temperatur, bei welcher sich das saure schwefelsaure Aethyloxid zerlegt, aber bei diesem Wärmegrade ist das damit verbundene Wasser nicht feuerbeständig; es entsteht gleichzeitig durch Verdunstung Wasser- und durch Zersetzung Aether-Dampf, die sich zu Alkohol vereinigen, da sie im Entstehungsmoment miteinander zusammentreffen.

Der überdestillierende Weingeist rührt also von der Oberfläche her, der übergende Aether und das Wasser stammen von der Zersetzung, die im Innern der Flüssigkeit vor sich geht. Hieraus erklärt sich, warum man keinen Aether erhält, wenn sich die Flüssigkeit nicht im Aufwallen, gleichgültig wie hoch ihre Temperatur sey, befindet; es erklärt sich daraus ferner, warum man nur Weingeist erhält, wenn durch die heisse Aethermischung ein Luftstrom geleitet wird, indem in dem Innern der Flüssigkeit dieselbe Zersetzung vor sich geht, wie an der Oberfläche.

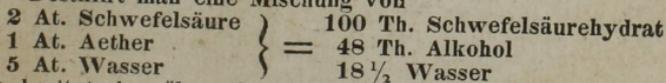
Mit dem Wassergehalte des sauren schwefelsauren Aethyloxids muß die Tension, d. h. die Menge des bei einer bestimmten Temperatur durch Verdunstung gebildeten Wasserdampfes zunehmen. Ein saures schwefelsaures Aethyloxid, was 4 Atome Wasser enthält, muß bei 140° weniger Wasser abgeben, als ein anderes, was 5 oder 6 Atome enthält. Hieraus erklären sich folgende Erscheinungen:

Bei der Destillation der angegebenen Aethermischung, welche den Proportionen nach besteht aus:



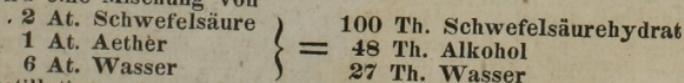
destillirt bei 140° Aether, Wasser und Alkohol über, und zwar enthalten die ersten Portionen auf 100 Aether 19 Wasser. Das specifische Gewicht des Destillats ist 0,758. Es destillirt also weniger Wasser über als dem Verhältniß entspricht, in welchem sich beide zu Alkohol vereinigen (100 Aether auf 22,36 Wasser).

Destillirt man eine Mischung von



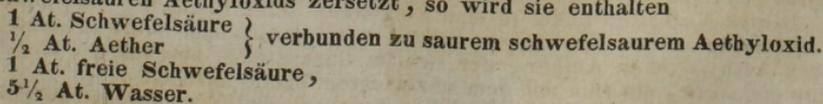
so besitzt das übergende Destillat ein spec. Gewicht von 0,778 und enthält auf 100 Aether 21,43 Wasser.

Wird eine Mischung von



der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat Aether und Wasser im Verhältniß wie 100 auf 22, das specifische Gewicht desselben beträgt 0,796 — 0,798. Diefs ist aber so nahe wie möglich das spec. Gewicht, welches der Alkohol besitzt. Wenn also in dieser Mischung sich 3 At. Wasser auf 1 At. Schwefelsäure befinden, so verdunstet in dem freiwerdenden Aetherdampf ein, seinem Volumen gleiches, Volumen Wasserdampf.

Denken wir uns nun in der letzteren Mischung die Hälfte des sauren schwefelsauren Aethyloxids zersetzt, so wird sie enthalten



Wenn wir nun $\frac{1}{2}$ At. Alkohol derselben wieder zufließen lassen, so wird die freie Schwefelsäure diesen Alkohol zerlegen, wir werden die ursprüngliche Mischung wieder haben, nemlich

2 At. Schwefelsäure,
1 At. Aether,
6 At. Wasser.

Diese Mischung wird bei der Destillation Aether und Wasser, im Verhältniß wie im Alkohol, übergehen lassen. Es ist klar, daß dieses Verhältniß in keiner Weise sich ändert, wenn in dem Grade Alkohol tropfenweise zufließt, als seine Bestandtheile, nemlich Aether und Wasser, überdestilliren; in diesem Falle behält die Schwefelsäure ihr Vermögen, den Alkohol in Aether und Wasser zerfallen zu machen bis ins Unendliche fort. Bei der Aetherbereitung wird aber kein Alkohol, sondern ein wasserhaltiger Weingeist, von 85 bis 90 p. c., angewendet; es kommt also mit jedem Tropfen des zufließenden Weingeistes mehr Wasser zur Schwefelsäure, als dem obigen Verhältniß (1 At. Schw. auf 3 At. Wasser) entspricht.

Es ist nun erwähnt worden, daß eine mit 4 At. Wasser verbundene Schwefelsäure in der Wärme das Vermögen, den Alkohol in saures schwefelsaures Aethyloxid zu zerlegen, noch besitzt; 2 At. Schwefelsäure nehmen in diesem Falle 1 At. Aether auf, und das entstandene saure schwefelsaure Aethyloxid enthält 9 At. Wasser (8 At., welche die Säure enthält, und 1 At. vom Alkohol.) Aber diese Mischung, welche bei 124 bis 127° siedet, liefert keinen Aether, sondern Alkohol.

Ein Schwefelsäurehydrat, welches auf 1 At. Schwefelsäure $4\frac{1}{2}$ At. Wasser enthält, siedet für sich bei 124—126°, nemlich bei dem Anfangspunkt der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethyloxids. Es ist also klar, daß wenn diese wasserhaltige Säure, mit Aether verbunden, zum Sieden erhitzt wird, daß *gleichzeitig* an allen Punkten, wo durch Zerlegung Aether frei wird, auch Wasserdampf gebildet wird. Wenn aber Wasser- und Aetherdampf im Entstehungsmoment zusammentreffen, so vereinigen sich beide zu Alkohol. Ein Wassergehalt, welcher auf 2 At. Schwefelsäure 9 At. Wasser beträgt, ist mithin die Grenze der Verdünnung des sauren schwefelsauren Aethyloxids, über welche hinaus beim Sieden kein Aether mehr erhalten wird. Bei der Aetherdarstellung mit wasserhaltigem Alkohol wird man also so lange Aether erhalten, bis durch den Wassergehalt des nachfließenden Alkohols eine Mischung entstanden ist, in welcher auf 1 At. Schwefelsäure $4\frac{1}{2}$ At. Wasser enthalten sind.

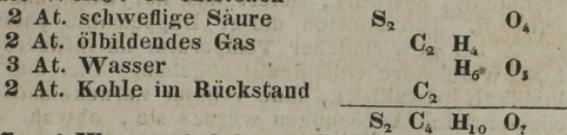
Die Erfahrung lehrt nun, daß, bei Anwendung von einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure auf 5 Th. Weingeist von 90 p. c., die Aetherbildung aufhört, sobald 31 Th. dieses Weingeistes nachgeflossen sind; man bekommt, wenn man mehr nachfließen läßt, Weingeist begleitet von höchst geringen Mengen Aether.

Wenn man nun annimmt, daß der ganze Wassergehalt dieses Weingeistes bei der Schwefelsäure zurückbleibt, während Alkohol (als Aether und Wasser) überdestillirt, so enthält bei diesem Punkte die rückbleibende Schwefelsäure auf 1 At. wasserfreier Säure etwas mehr wie 3 At. Wasser; da nun aber im Anfange der Destillation mehr Aether, d. h. weniger Wasser, übergeht, als dem Verhältniß wie im Alkohol entspricht, so kann man, ohne viel zu irren, einen Wassergehalt von $3\frac{1}{2}$ bis 4 At. Wasser, auf 1 At. Schwefelsäure, als die durch die Erfahrung festgesetzte Grenze einer vortheilhaften Aetherbereitung, betrachten. Fließt alsdann kein absoluter, sondern wasserhaltiger Weingeist weiter zu, so entsteht, da sich diese Flüssigkeiten nicht augenblicklich an allen Punkten vollkommen mischen können, an einzelnen Stellen eine Mischung, welche $4\frac{1}{2}$ At. Wasser auf 1 At. Schwefelsäure enthält, die, wie bemerkt, beim Sieden keinen Aether mehr liefert.

Durch Zusatz von einem Uebermaß von Schwefelsäurehydrat zu der Aethermischung, wird die Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethyloxids bis zu der Temperatur aufgehalten und verhindert, wo die Elemente des Aethyloxids und der Schwefelsäure auf einander wirken. Dieß ge-

schiebt über der Temperatur von 160°. Die Hauptprodukte, die hierbei auftreten, sind schweflige Säure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle; in gewissen Verhältnissen bildet sich ebenfalls Essigsäure, bei einem grossen Uebermass von Schwefelsäure erhält man Spuren von Ameisensäure und Kohlenoxidgas; so lange sich ölbildendes Gas entwickelt, ist keine Spur von Kohlenoxydgas nachweisbar. Während dieser Zersetzung entwickelt sich ölbildendes Gas und schweflige Säure zu gleichen Raumtheilen, was den Vorgang hinreichend aufklärt.

Die Elemente von 1 At. saurem schwefelsaurem Aethyloxid vertheilen sich in folgender Weise: es entstehen



Kohlenstoff und Wasser sind ferner die Elemente der Essigsäure, deren Bildung eine Verminderung der rückbleibenden Kohlenmenge veranlassen mufs. Durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure im Ueberschufs auf Essigsäure entsteht Ameisensäure und schweflige Säure, und durch die Zersetzung der Ameisensäure durch überschüssige Schwefelsäure Kohlenoxydgas.

Es ist wahrscheinlich, dafs sich bei dieser Zersetzung die Elemente der Schwefelsäure und des Aethers zu Aethion- oder Isäthionsäure ordnen und dafs aus der weiteren Zerlegung derselben die genannten Produkte hervorgehen; *Ettling* hat wenigstens in dem Rückstand eine Säure gefunden, welche in vielen ihrer Eigenschaften mit der Isäthionsäure übereinstimmt, allein diese Bildung würde die Mengenverhältnisse der Produkte nicht ändern. In geringer Menge erhält man hierbei schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol, dessen Bildung sich leicht erklärt, da es die Elemente von neutralem schwefelsaurem Aethyloxid minus 1 At. Wasser enthält. Die im Rückstande bleibende Kohle bildet, ausgewaschen, ein stark abfärbendes Pulver, welches trocken erhitzt Wasser, später Schwefel liefert. Der Schwefelgehalt kann demselben durch Alkalien und Schwefelkohlenstoff nicht entzogen werden.

§. 95. Das reinste saure schwefelsaure Aethyloxid erhält man, wenn schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol mit 4 Theilen Wasser gelinde erwärmt wird; es zerlegt sich in diesem Falle indem sich Aetherol, in Gestalt eines gelben Oels, abscheidet, während saures schwefelsaures Aethyloxid an das Wasser tritt. Versetzt man eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Aethyloxid-Baryt so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis aller Baryt gefällt ist, oder zerlegt man eine Auflösung des schwefelsauren Aethyloxid-Bleioxids mit Schwefelwasserstoffsäure, so erhält man diese Verbindung ebenfalls.

§. 96. *Eigenschaften.* Sehr sauer schmeckende Flüssigkeit, kann im verdünnten Zustande, weder in der Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Zersetzung abgedampft werden (siehe §. 90. 91), bildet mit Basen eine Reihe von Doppelsalzen.

Doppelsalze des schwefelsauren Aethyloxids.

Bei der Neutralisation des sauren schwefelsauren Aethyloxids mit Basen entstehen *Doppelsalze*, welche auf 2 At. Schwefelsäure 1 At. Aethyloxid und 1 Aeq. der zugesetzten Basis enthalten. Sie sind ohne Ausnahme in Wasser und in Weingeist löslich, woher es kommt, dafs die Schwefelsäure in diesen Salzen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt

wird. Setzt man aber zu einer Auflösung von einem derselben etwas Salzsäure und erhitzt sie zum Sieden, so entweicht mit den Wasserdämpfen Alkohol, und in der rückständigen Flüssigkeit läßt sich die freigewordene Schwefelsäure nachweisen. Der trocknen Destillation unterworfen werden sie zersetzt; je nach der Temperatur entwickelt sich hierbei schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol und Alkohol, schweflige Säure, ölbildendes Gas, und es bleibt ein schwefelsaures Salz mit Kohle gemengt. Mit trockenem Kalk nicht über 150° destillirt, zerlegen sie sich gänzlich in schwefelsaure Salze und in die beiden ersteren Produkte. Mit Schwefelsäure, welche 4 At. Wasser enthält, destillirt, liefert das Barytsalz ein Gemenge von Aether und Alkohol. Die meisten dieser Doppelsalze enthalten Kristallwasser, was sie bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure vollständig abgeben. Das einzige schwefelsaure Aethyloxidkali kristallisirt, ohne Wasser zurückzuhalten. Beim Kochen ihrer concentrirten Auflösungen werden sie, obwohl sehr langsam, zersetzt; es entstehen saure schwefelsaure oder freie Schwefelsäure und neutrale schwefelsaure Salze, während Alkohol entweicht. Mit Kalk oder Barythydrat trocken erhitzt, zerlegen sich diese Salze in neutrale fixe schwefelsaure Salze und in Alkohol. Chlorgas, was durch diese Auflösungen geleitet wird, zerlegt das Aethyloxid nicht, es wird keine Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Mit kaustischem Kali übersättigt, kann das Kali und Natronsalz gekocht und abgedampft werden, ohne Veränderung. Mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen wird das Aethyloxid zerstört, es bleibt alle Schwefelsäure in Verbindung mit dem Alkali.

Zur Darstellung dieser Salze wird eine siedendheiße Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäurehydrat und Weingeist von 85 p. c. mit Kalkmilch, kohlensaurem Baryt oder Bleioxid gesättigt, wobei ein lösliches Doppelsalz von schwefelsaurem Aethyloxid mit Baryt, Kalk oder Bleioxid entsteht. Wird eins dieser Salze vermittelt kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak zerlegt, so erhält man die correspondirenden Doppelsalze mit alkalischer Basis. Oder man sättigt das reine saure schwefelsaure Aethyloxid direkt mit den andern Metalloxiden, oder man zerlegt schwefelsauren Aethyloxidbaryt mit löslichen schwefelsauren Salzen; auf die letztere Art stellt man die Doppelsalze mit Bittererde, Manganoxidul etc. dar. Da die übrigen Eigenschaften dieser Salze kein specielles Interesse darbieten, so halte ich die Beschreibung derselben für überflüssig.

Schwefelsaures Aethyloxid-Kali; $2SO_3, AeO, KO$ (Marchand). *Eigenschaften*: Farblose, klare, wasserfreie, dem chloresäuren Kali ähnliche, Blätter von süßlich salzigem Geschmack, luftbeständig, in seinem gleichen Gewicht Wasser löslich, löslich in Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether, über 100° erhitzt wird es zerlegt ohne zu schmelzen.

Schwefelsaurer Aethyloxid-Baryt; $2SO_3, AeO, BaO + 2aq$ (Marchand). *Eigenschaften*: Glänzende, durchsichtige, luftbeständige Tafeln oder rhombische Prismen von scharf salzigem Geschmack, löslich in seinem gleichen Gewicht Wasser, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Alkohol. Verliert bei Behandlung mit kochendem Alkohol die Hälfte, in einem trocknen Luftstrom bei 50° oder in der Leere bei gewöhnlicher Temperatur seinen ganzen Wassergehalt; das wasserhaltige Salz zerlegt sich bei 100° , das wasserfreie nicht.

Schwefelsaurer Aethyloxid-Kalk; $2SO_3, AeO, CaO + 2aq$ (Serullas, Marchand). *Eigenschaften*: Breite, lange, dünne, sechsseitige Blätter; 4 Th. Wasser von 17° lösen 5 Th. Salz. Löslich in der Wärme in Alkohol, liefert bei trockner Destillation neben den bekannten Produkten nach Marchand einen besonderen, flüchtigen, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbaren Körper in höchst geringer Menge.

Schwefelsaures Aethyloxid-Bleioxid, neutrales; $2SO_3, AeO, PbO + 2aq$ (Dumas, Marchand). *Eigenschaften*: Grobe, farblose, durchsichtige Tafeln, sehr löslich in Wasser und Alkohol, von saurer Reaction; zerlegt sich allmählig von selbst, dunstet Aether aus und wird schmierig von schwefelsaurem Aethyloxid-Aetherol. *Basisches*, $2SO_3, AeO, 2PbO$.

Durch Digestion des neutralen Salzes mit Bleioxid. Unkristallinische, weisse Masse, sehr löslich in Wasser und Alkohol, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, liefert bei trockner Destillation Alkohol und schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol, ohne sonstige Produkte.

Aethyloxid und Phosphorsäure.

Saures phosphorsaures Aethyloxid. Aetherphosphorsäure.

Formel: $P_2O_5, AeO, 2H_2O$.

1 At. Phosphorsäure	=	892,28
1 At. Aethyloxid	=	468,14
2 At. Wasser	=	224,96
<hr/>		
1 At. saures phosphorsaures Aethyloxid	=	1585,38

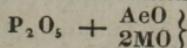
Wenn man das Hydrat der Phosphorsäure mit Alkohol mischt, so entsteht eine starke Erhitzung; von den drei Atomen Hydratwasser, was diese Säure enthält, wird 1 At. abgeschieden und ersetzt durch Aethyloxid, es entsteht ein sauer reagirendes Salz mit 3 Atomen Base, analog den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen. Ist die Säure mit soviel Wasser verdünnt, daß ihr spec. Gewicht 1,2 beträgt, so zerlegt sie den Alkohol nicht (*Pelouze*).

Darstellung. Im reinen Zustande erhält man diese Verbindung durch Zerlegung des phosphorsauren Aethyloxid-Baryts mittelst Schwefelsäure. 100 Theile des kristallisirbaren Salzes erfordern 25,33 Schwefelsäurehydrat. Man filtrirt den entstandenen schwefelsauren Baryt ab und dampft im Wasserbade, zuletzt im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure, ab (*Pelouze*).

Eigenschaften. Syrupartige, farblose, sehr saure Flüssigkeit, mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether. Kann in verdünnter Auflösung ohne Zerlegung zum Sieden erhitzt werden. Die concentrirte Säure zerlegt sich in höherer Temperatur unter Entwicklung von Aether, Alkohol, zuletzt von brennbaren Gasen und Abscheidung von Kohle. Sie coagulirt das Eiweiß. Zeigt in sehr concentrirtem Zustande Neigung, zu kristallisiren (*Pelouze*).

Phosphorsaures Aethyloxid und Metalloxide.

Wird das saure phosphorsaure Aethyloxid mit Metalloxiden zusammengebracht, so werden die, als Basis darin enthaltenen, zwei Atome Wasser abgeschieden und ersetzt durch ihre Aequivalente Metalloxid; es entstehen Salze mit drei Atomen Basis nach folgender Formel:



MO bedeutet hier ein Metalloxid, was 1 Aeq. Sauerstoff enthält; Verbindungen der Pyro- und Metaphosphorsäure mit Aethyloxid sind bis jetzt nicht hervorgebracht worden.

Die phosphorsauren Aethyloxidsalze mit zwei Basen werden entweder direkt durch Sättigung des sauren phosphorsauren Aethyloxids mit Metalloxiden oder durch Zerlegung des Barytsalzes mittelst löslicher kohlen-saurer oder schwefelsaurer Salze dargestellt (*Pelouze*).

Phosphorsaurer Aethyloxid-Baryt; $P_2O_5 + 2BaO, AeO + 12aq$. Bis zu starker Syrupdicke abgedampfte Phosphorsäure mischt man mit ihrem gleichen Gewicht Alkohol oder 95procentigem Weingeist, erhitzt zum Sieden, mischt sie nach 24 Stunden mit Wasser und sättigt mit kohlen-saurem Baryt bei gewöhnlicher Temperatur. Man filtrirt die Auflösung von dem niedergefallenen phosphorsauren Baryt ab und dampft sie bei 40° zur Kristallisation ein. *Eigenschaften*: Farblose, perlmutterglänzende, sechs-seitige Tafeln. Löst sich in 11 Theilen Wasser von 40°, in 15 Th. von 20°, in 30 Th. von 0° und in 36 Th. von 100°. Eine bei 40° gesättigte Auflösung gerinnt beim Erhitzen zum Sieden zu einem Brei des wasser-haltigen Salzes. Der Wassergehalt beträgt 29,1 p. c.; bei 150° wird er vollständig ausgetrieben (*Pelouze*).

Arsensäure und Aethyloxid.

Nach *Darcet* bildet die concentrirte Arsensäure, wenn sie mit Alkohol erwärmt wird, ein saures Salz, verschieden in seiner Zusammensetzung von dem sauren phosphorsauren Aethyloxid. Das saure arsensaure Aethyloxid enthält drei Atome Basis, nemlich 2 At. Aethyloxid und 1 At. Wasser, was durch Metalloxide vertreten werden kann. Seine Formel ist: $As_2 O_5$, $2AeO$, H_2O . Die Formel seiner Verbindung mit Metalloxiden: $As_2 O_5$, $2AeO$, MO . Diese Angaben sehen der Bestätigung entgegen.

Aethyloxid und Salpetersäure.

Die Salpetersäure zerlegt den Aether, ohne damit eine Verbindung einzugehen (s. S. 719). Ein Gemisch von Alkohol mit starker Salpetersäure kommt von selbst bei gewöhnlicher Temperatur oder durch eine schwache Erwärmung zum Sieden, es entsteht eine zahlreiche Menge von Produkten, je nach der Concentration der Säure und der Temperatur. Bei Anwendung einer verdünnten Salpetersäure, oder wenn die Aufeinanderwirkung bei einer niedrigen Temperatur erfolgt, entstehen nur zwei, nemlich Aldehyd und salpetrigsaures Aethyloxid. Ist die Salpetersäure concentrirt, so werden neben den eben erwähnten Produkten hierbei Oxidationsprodukte des Kohlenstoffs, Kohlensäure und Oxalsäure, sowie Essigsäure, Ameisensäure, Essigäther und Ameisenäther gebildet.

Aethyloxid und salpetrige Säure.

Salpetrigsaures Aethyloxid, Salpeteräther. Formel: N_2O_3 , AeO .

1 At. salpetrige Säure = 477,04

1 At. Aethyloxid = 368,14

1 At. Salpeteräther = 845,18

Synonyme: Salpeternaphta (Aether nitricus, Naphta nitrica).

§. 97. *Darstellung.* 1) Man leitet salpetrige Säure durch verdünnten Weingeist und verdichtet das sich abscheidende salpetrigsaure Aethyloxid durch einen guten Kühlapparat. Zu diesem Zweck bringt man in eine geräumige Retorte 1 Theil Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht; man verbindet den offenen Hals derselben mittelst einer weiten, rechtwinkelig gebogenen, Glasröhre mit einer zweihalsigen Flasche in der Art, daß die andere Oeffnung der Röhre bis auf den Boden der Flasche reicht. In diese Flasche gießt man eine Mischung von 2 Th. Weingeist von 85 p. c. und 1 Th. Wasser und umgiebt sie mit kaltem Wasser. Die zweite Oeffnung der Flasche steht mittelst einer langen, weiten Glasröhre mit einem guten Kühlapparate in Verbindung. Das Erhitzen der Stärke mit Salpetersäure geschieht im Wasserbade, es entwickelt sich reine salpetrige Säure, welche durch den Weingeist geleitet sich augenblicklich mit dem Aether derselben verbindet und salpetrigsaures Aethyloxid bildet, was in einem continuirlichen Strahle überdestillirt. (Man erhält eine große Ausbeute. Durch Zusatz von Wasser wird er vom beigemischten Alkohol und durch Stehenlassen über Chlorcalcium vom Wasser befreit. Es ist nöthig der Verbindungsröhre der Retorte mit der zweihalsigen Flasche eine Länge von 2—3 Fufs zu geben und sie während der Entwicklung der salpetrigen Säure mit nassem Papier zu umgeben. Wenn die Erhitzung des Weingeistes nicht sorgfältig vermieden wird, so kommt derselbe bei einem gewissen Grade der Sättigung mit salpetriger Säure von selbst in das heftigste Sieden; von diesem Momente an erhält man keinen reinen Salpeteräther mehr.)

Nach den folgenden Methoden bereitet, erhält man stets ein Gemenge von salpetrigsaurem Aethyloxid mit Aldehyd in wechselnden Verhältnissen. 2) Man mischt 3 Th. Weingeist von 85 p. c. mit 2 Th. Salpetersäure von 1,284 spec. Gew., erwärmt die Mischung gelinde in einer Retorte mit angesetztem Kühlapparate, den man mit Eis umgeben muß. Die Mischung kommt rasch zum Sieden, man entfernt sogleich das Feuer. Wenn nichts mehr übergeht, scheidet man den Aether vom Wasser, Weingeist und andern Produkten durch eine Rectifikation bei Milchwärme. 3) Oder man bringt in ein starkes cylindrisches Glasgefäß 9 Theile Weingeist von 85 p. c., mittelst eines langen, bis auf den Boden der Flasche reichenden Trichters mit sehr feiner Oeffnung läßt man unter den Weingeist 4 Theile Wasser fließen, mit der Vorsicht, daß sie sich nicht vermischen, und gießt hierauf auf dieselbe Art 8 Th. rothe rauchende Salpetersäure unter das Wasser, so daß die Flasche drei Schichten enthält. Die Flasche muß zu $\frac{4}{5}$ damit angefüllt, und damit die Wasserschicht hoch genug wird, dreimal höher seyn als sie weit ist. Man überläßt dieses Gemisch lose verschlossen sich selbst, bei einer Temperatur, die 12° C. nicht übersteigt. Nach 2 bis 3 Tagen befinden sich in der Flasche zwei Schichten, wovon die obere der Aether ist (*Berzelius*). Durch Rectifikation wird er am besten gereinigt. (Es findet bei seiner Bildung nur eine geringe Gasentwicklung statt. Kohlensäuregas und Stickoxidgas entwickeln sich im Anfang, zuletzt Spuren von Stickoxidulgas.)

Bildung. Die Salpetersäure zerlegt sich mit 1 At. Alkohol, indem sie an 4 At. Wasserstoff des letzteren 2 At. Sauerstoff abgiebt, wodurch 2 At. Wasser, 1 At. Aldehyd und 1 At. salpetrige Säure gebildet werden, welche letztere einen andern Atom Alkohol zerlegt in Aether, der sich damit verbindet, und in Wasser, was sich abscheidet.

§. 98. *Eigenschaften.* Der nach 1 bereitete reine Aether ist blasgelb, von höchst angenehmem Geruch nach Aepfeln und Ungarweinen, er siedet bei 16,4° C., sein spec. Gewicht ist 0,947 bei 15° C., mischt sich mit einer weingeistigen Lösung von Kali ohne Bräunung unter Bildung von salpetrigsaurem Kali und Alkohol. Der nach 2 und 3 bereitete aldehydhaltige Aether siedet bei 21°, spec. Gewicht 0,886 bei 4°, sein Geruch ist erstickend, dem obigen ähnlich. Mit Kali in Weingeist gelöst gemischt, färbt sich das Gemenge dunkelbraun unter Bildung von Aldehydharz; er ist sehr leicht entzündlich, mit weißer Flamme brennend. Der nach 2 und 3 bereitete Aether wird beim Aufbewahren sauer, indem sich Stickoxidgas entwickelt; zersprengt dabei sehr leicht die Gefäße, worin er eingeschlossen ist, muß deshalb und seines niedrigen Siedepunktes wegen in kleinen, nicht über 1 Unze fassenden, starken Glasfläschchen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Dieses Sauerwerden findet schneller statt bei Zutritt der Luft, und rührt zum Theil davon her, daß sich der beigemengte Aldehyd auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oder der

salpetrigen Säure oxidirt; es entsteht Aldehydsäure, Essig- und Ameisensäure. Läßt man den Aether mit Kalkmilch oder mit Kalilauge stehen, so zerlegt sich das Aldehyd in Aldehydharz; die Flüssigkeit enthält salpetersauren, salpetrigrisaurigen Kalk und ein anderes nicht untersuchtes Kalksalz. Durch Stehenlassen und Rectifikation über trocknen salpetersauren Kalk erhält man den Salpeteräther wasser- und alkoholfrei. Mischbar in allen Verhältnissen mit Aether und Weingeist, löslich in 48 Theilen Wasser.

Salpeteräther-Weingeist.

Versüßter Salpetergeist, Spiritus nitri dulcis, Spiritus nitrico-aethereus.

§. 99. Den salpeterätherhaltigen Weingeist (Spiritus Nitri dulcis) bereitet man durch Vermischen eines Theils Salpeteräther mit 8 Theilen reinem (fuselfreiem) absoluten Alkohol. Oder indem Salpetersäure mit einer größern Menge Weingeist destillirt wird. Auf 1 Theil verdünnte Salpetersäure werden 6 Theile Weingeist genommen, und davon 5 Theile abdestillirt. Auch kann man den Rückstand von der Salpeterätherbereitung, nach *Berzelius*, mit 3 Th. Weingeist vermischen und destilliren. Das Destillat schützt man mit verdünnter Lösung von einfach kohlensaurem Kali, bis es nicht mehr sauer reagirt, gießt es von der wässrigen Flüssigkeit ab und rectificirt es. *Schmidt* rectificirt den so bereiteten Salpeteräther-Weingeist, um ihn zu entwässern, über *scharf getrocknete Thonerde* (weißen Bolus). Ihn über Magnesia oder andere Alkalien zu destilliren, wie mehrere Pharmacopöen vorschreiben, taugt nicht, weil er dadurch zum Theil zerlegt wird! Muß, in kleine wohlverschlossene Gefäße vertheilt, an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. — Die *Eigenschaften* des Salpeteräther-Weingeistes stimmen mit denen des reinen Salpeteräthers größtentheils überein; sein spec. Gewicht ist 0,825. Er ist schwach gelblich, riecht und schmeckt minder stark ätherisch als der Aether, ist nicht so flüchtig und läßt sich in jedem Verhältniß mit Wasser mischen. An der Luft säuert er sich schnell; nach *Duflos* um so langsamer, je wasserfreier er ist.

Prüfung auf die Reinheit und Güte des versüßten Salpetergeistes: Er muß den starken und angenehmen Geruch und Geschmack des Salpeteräthers in hohem Grade besitzen, darf nicht sauer reagiren (eine geringe saure Reaction schadet indessen seiner Anwendung nicht, und kann nicht vermieden werden, wenn das Standgefäß öfters geöffnet wurde und zum Theil mit Luft erfüllt ist. Der durch Vermischen von 1 Theil Aether und 8 Th. wasserfreiem Weingeist bereitete wird bei weitem weniger leicht sauer, als der durch Destillation erhaltene Spir. Nitr. dulc., und hat noch das Vorzügliche, daß er immer von gleicher Stärke ist). Mit Wasser vermischt darf er kein schweres Oel (Salzöl) fallen lassen, und beim Verbrennen keine Salzsäure frei werden, welches man prüft, indem man ihn mit etwas Wasser vermischt, Silbersolution zusetzt und anzündet; enthält er Salzäther, so bildet sich Chlorsilber. Er muß sich beim Erwärmen leicht und *vollständig* verflüchtigen. Das spec. Gewicht desselben soll 0,825 — 0,830 seyn.

Medicinische Anwendung: Der versüßte Salpetergeist wird innerlich in Tropfen und Mixturen gegeben. Bei seiner Verbindung mit gefärbten

organischen Auszügen muß auf die Eigenschaft desselben, die Farbe mancher zu verändern, Rücksicht genommen werden. So macht er Guajac blau, eine Abkochung von China mit Nelkenwurz schmutzgrün u. s. w.

Aethyloxid und Kohlensäure.

Direct ließen sich bis jetzt nur Doppelverbindungen von kohlensaurem Aethyloxid mit kohlensaurem Kali darstellen; sie sind von *Dumas* und *Peligo*t entdeckt worden. Bei einer bis jetzt noch unerklärten Zersetzungsweise des oxalsauren Aethyloxids mit Kalium und Natrium entdeckte *Ettling* das neutrale kohlensaure Aethyloxid, den *Kohlensäureäther*.

Kohlensaures Aethyloxid-Kali; CO_2AeO , CO_2KO . *Darstellung*: Glühend geschmolzenes Kalihydrat löst man in Alkohol und sättigt die Auflösung mit trockenem kohlensaurem Gas. Die Masse gerinnt zu einem weißem Brei, welcher neutrales und doppeltkohlensaures Kali neben kohlensaurem Aethyloxid-Kali enthält. Man bringt sie auf ein Filter, wäscht sie mit reinem Aether aus, übergießt sie alsdann mit reinem Alkohol, welcher das kohlensaure Aethyloxid-Kali auflöst und die andern Salze zurückläßt. Vermischt man nun diese Lösung mit Aether, so wird das Doppelsalz niedergeschlagen. Man sammelt es auf einem Filter, preßt es sorgfältig zwischen Fließpapier und trocknet es im leeren Raume über Schwefelsäure. *Eigenschaften*: Perlmutterglänzende, weich und wie fettartig anzufühlende Schuppen, liefert bei der trocknen Destillation kohlensaures Gas, eine ätherartige Flüssigkeit, ein brennbares Gas und hinterläßt ein Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Alkali. Mit Wasser zusammengebracht zerlegt es sich augenblicklich in Alkohol und doppeltkohlensaures Kali.

Mit Ammoniak und Alkohol bildet die Kohlensäure ein ähnliches Aethyloxid-Doppelsalz, welches aber von wasserfreiem kohlensaurem Ammoniak, was neben demselben gebildet wird, auf demselben Wege nicht geschieden werden kann.

Kohlensaures Aethyloxid. Kohlensäure-Aether.

Formel: CO_2 , AeO.

Entdeckt von *Ettling*. — *Darstellung*: Man trägt in der Wärme in reinen Oxaläther Stücke von Kalium oder Natrium so lange man noch Gasentwicklung bemerkt, entfernt so gut als möglich die freien Metallstücke, und setzt dem entstandenen braunen Brei Wasser zu und destillirt, wo sich auf der Oberfläche des Destillats kohlensaures Aethyloxid abscheidet. Nach seiner Scheidung vom Wasser bringt man es mit Chlorcalcium zusammen und rectificirt es so lange über frisches Natrium oder Kalium, bis eine Probe davon, mit Kalihydrat zerlegt, an dieses keine Spur mehr von Oxalsäure abgiebt. — *Eigenschaften*: Farblose, dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit, von aromatischem, dem Oxaläther etwas ähnlichen Geruch und brennendem Geschmack, leichter als Wasser, von 0,975 sp. Gewicht bei 19°, siedet bei 126°, brennbar, schwierig entzündlich, mit blauer Flamme verbrennend, mischbar mit Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, zerlegt sich mit einer weingeistigen Lösung von Kali oder Natronhydrat nach einigen Augenblicken in Alkohol und kohlensaures Kali oder Natron, was sich als ätherartige Flüssigkeit oder kristallinisch abscheidet. — *Bildung* ist unerklärt.

Aethyloxid und Oxalsäure.

Oxalsaures Aethyloxid, Oxaläther. Formel: $\bar{\text{O}}$, AeO.

Die Oxalsäure bildet mit dem Aethyloxid eine saure und eine neutrale Verbindung; die saure wurde von *Mitscherlich*, die neutrale von *Thenard* entdeckt. Die Analyse der letzteren von *Dumas* und *Boullay* war entscheidend für die Ansicht über die Zusammensetzung aller sogenannten zusammengesetzten Aetherarten.

Darstellung. 4 Theile doppelt oder einfach kohlensaures Kali übergießt man in einer Retorte mit einem Gemenge von 5 Th. Schwefelsäurehydrat

und 4 Th. Weingeist von 90 p. c. und destillirt bei raschem Feuer. Sobald das Uebergehende beim Wasserzusatz sich trübt, werden die Produkte in einer Vorlage aufgefangen, die man nicht abkühlt. Man mischt das Destillat aufs schnellste mit dem 4fachen Volum Wasser, scheidet den sich absetzenden Aether von der Flüssigkeit und schüttelt ihn 4 bis 5mal mit stets zu erneuerndem Wasser, oder so lange, bis man keine saure Reaction mehr bemerkt. Man bringt den gewaschenen Aether alsdann in eine kleine trockne Retorte, welche damit bis zu $\frac{1}{10}$ angefüllt seyn muß, und rectificirt. Sobald das übergehende farblos und klar ist und der Inhalt in der Retorte nicht stoßweise, sondern ruhig siedet, wechselt man die Vorlage. Was von diesem Punkte an übergeht, ist reiner wasserfreier Oxaläther. Im Rückstand bleiben zuletzt geringe Spuren von Oxalsäure. *Ettling.*

Eigenschaften: Farblose, wasserhelle, öartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, spec. Gewicht bei $7,50^{\circ}$ 1,0929, siedet bei 184° C. (*Dumas und Boullay*), mischbar mit Alkohol und Aether, von eigenthümlich aromatischem Geruch. Kann im reinen Zustande viele Tage mit Wasser, worin er nur wenig löslich ist, in Berührung gelassen werden ohne Zersetzung, bei einem geringen Säure- und Alkohol-Gehalt zerlegt er sich hingegen sehr schnell in Oxalsäure und Alkohol; dasselbe geschieht bei Gegenwart von überschüssigen fixen Alkalien.

Doppelverbindungen der Oxalsäure mit Aethyloxid und Metalloxiden.

Löst man hingegen Oxaläther in Alkohol auf und setzt soviel einer Auflösung von geschmolzenem Kali oder Natronhydrat in Alkohol hinzu, dafs nur die Hälfte der Oxalsäure gesättigt wird, so scheidet sich die Hälfte des Aethyloxids ab, verbindet sich mit dem Hydratwasser des Alkali's zu Alkohol, und wird ersetzt durch ein Aequivalent dieser Basen, es entstehen Verbindungen, welche 2 At. Oxalsäure, 1 At. Aethyloxid und 1 At. Kali oder Natron enthalten. Bringt man Oxaläther mit Ammoniak zusammen, so wird er zerlegt, bei überschüssigem Ammoniak erzeugt sich Oxamid, im entgegengesetzten Falle Oxamethan. Kalium und Natrium zerlegen den Oxaläther unter Bildung von Kohlensäureäther und andern Produkten.

Saures oxalsaures Aethyloxid, \bar{O} , $AeO + \bar{O}$, aq. Löst man oxalsaures Aethyloxidkali in Weingeist und versetzt die Auflösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure so lange man noch einen Niederschlag erhält, so bleibt wasser- und weingeisthaltendes saures oxalsaures Aethyloxid. Frei von Weingeist erhält man diese saure Verbindung, wenn eine wässrige Lösung des oxalsauren Aethyloxidbaryts mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig zerlegt wird. *Eigenschaften:* Sehr sauer schmeckende Flüssigkeit, wird beim Abdampfen für sich oder in der Wärme in Alkohol und Oxalsäure zerlegt.

Oxalsaures Aethyloxid-Kali. — *Darstellung:* Man löst 1 Vol. Oxaläther in 2 Vol. Alkohol, nimmt von dieser Mischung eine Probe von bekanntem Gewicht oder Volum und sättigt sie vorsichtig mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, bis schwach alkalische Reaction bemerkbar ist; man bestimmt das Gewicht oder Volum der letzteren und nimmt etwas weniger als die Hälfte davon zur Sättigung einer verhältnißmäßigen Portion des übrigen Gemisches. (Zur Sättigung aller Oxalsäure in 10 Kubikcentimetern oder Gewichtstheilen der Mischung von Oxaläther mit Alkohol habe man verbraucht 16 K. C. oder Gewichtstheile der alkoholischen Auflösung des Kalihydrats; auf 100 Vol. oder Gewichtstheile der ersteren Mischung setzt man mithin 70—75 Theile der Kalilösung.) Das entstehende Doppelsalz scheidet sich ab, indem es unlöslich im Alkohol ist; man wäscht es mit Alkohol ab und trocknet es im luftleeren Raume. *Eigenschaften:* Kristallinische Blättchen oder Schuppen, welche vollständig in Weingeist von 75 p. c. löslich und wasserfrei sind. Durch Säuren und

Basen wird es mit Leichtigkeit zerlegt, verträgt im trocknen Zustande eine Temperatur von 100° ohne Veränderung.

Oxalsaures Aethyloxid-Baryt. Wird das obenbeschriebene durch Kieselfluorwasserstoffsäure aus dem Kalisalz dargestellte saure oxalsaure Aethyloxid mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, so erhält man dieses Doppelsalz beim Abdampfen in gewöhnlicher Temperatur oder im luftleeren Raume; es ist im Wasser äusserst löslich, schwierig kristallisirbar. Durch Zerlegung dieses Salzes mit schwefelsauren Salzen lassen sich andere Doppelsalze ähnlicher Art hervorbringen.

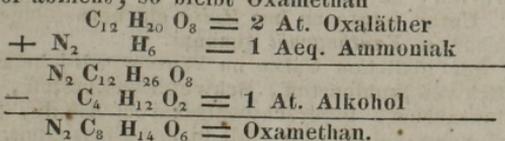
Oxalsaures Aethyloxid und Ammoniak.

Oxamethan. Oxalsaures Aethyloxid-Oxamid. (Berz.)

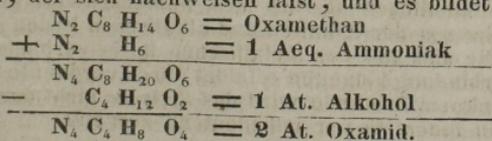
Formel: $C_8 H_{14} N_2 O_6$.

Aetheroxamid (Mitscherlich). Darstellung: Man löst Oxaläther in Alkohol und setzt nach und nach in kleinen Portionen soviel mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol hinzu, bis ein weisses Pulver anfängt sich abzuscheiden. Nach einigen Stunden filtrirt man die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und dampft ab, wo Oxamethan kristallisirt, was man durch Wiederauflösung in Alkohol und neue Kristallisationen reinigt. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige Blätter, von Fettglanz; schmilzt nahe bei 100°, destillirt unverändert bei 220°, leichtlöslich in Wasser und Weingeist, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, bringt in Metallsalzen keinen Niederschlag hervor. Beim Sieden der wässrigen Lösung wird es zersetzt in Alkohol und doppelt oxalsaures Ammoniak. Mit überschüssigem Ammoniak zusammengebracht zerlegt es sich augenblicklich in Oxamid und Alkohol.

Bildung und Zersetzung. Wenn man zur Zusammensetzung von 2 At. Oxaläther 1 Aeq. (2 At.) Ammoniak addirt und hiervon die Elemente von 1 At. Alkohol abzieht, so bleibt Oxamethan



Wird das Oxamethan aufs neue mit überschüssigem Ammoniak zusammengebracht, so wiederholt sich diese Zersetzung, es wird aufs neue Alkohol abgeschieden, der sich nachweisen läßt, und es bildet sich Oxamid.



Die Zersetzung, welche hierbei vor sich geht, entwickelt sich leicht aus der Constitution des Ammoniaks und der Oxalsäure. Die letztere ist $2CO + O$, das Ammoniak $N_2 H_4 + H_2$. Ueberschüssiger Oxaläther und Ammoniak geben Oxamethan und Alkohol, indem sich 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks mit 1 At. Sauerstoff der Oxalsäure zu Wasser vereinigt, was mit der Hälfte Aether Alkohol bildet. Der dritte Atom Sauerstoff in der Oxalsäure ist ersetzt worden durch Amid $2CO + N_2 H_4$; es ist Oxamid entstanden, was mit dem Oxaläther in Verbindung blieb. Bei mehr Ammoniak erleidet der zweite Atom Oxaläther die nemliche Zersetzungsweise.

Doppelt kohlen-schwefelsaures Aethyloxid. Xanthogensäure.

Formel: $2CS_2, AeO$.

Synonyme: Aethyloxid-bisulfocarbonat (Berzelius). Von Zeise entdeckt. Existirt nicht im wasserfreien Zustande, nur in Verbindung mit Wasser oder Metalloxiden.

Kohlenschwefelsaures Aethyloxid-Hydrat, $2CS_2, AeO + aq.$ *Darstellung*: Kohlenschwefelsaures Aethyloxidkali wird trocken mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure übergossen, worauf sich nach einiger Zeit eine milchige Flüssigkeit bildet, aus der sich bei Zusatz von mehr Wasser die Verbindung in Gestalt eines farblosen oder gelblich gefärbten schweren Oels absetzt, es wird schnell mit Wasser gewaschen und durch Stehenlassen über Chlorcalcium von anhängendem Wasser befreit.

Eigenschaften. Oelartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark und durchdringend unangenehmen Geruch und scharfem, schwachsaurem, hintennach bitterlichem Geschmack; röthet Lackmus, die Farbe verschwindet nach einiger Zeit, das Papier wird weiß. Sehr entzündlich, mit blauer Flamme verbrennend, zerlegt sich bei und über 24° für sich oder mit Wasser erwärmt in Alkohol und Schwefelkohlenstoff; in lufthaltigem Wasser wird es undurchsichtig und weiß und bedeckt sich mit einer undurchsichtigen, harten Kruste; zerlegt die kohlensuren Alkalien unter Aufbrausen, indem das Alkali die Stelle des Hydratwassers annimmt und mit dem kohlenschwefelsauren Aethyloxid eine Doppelverbindung bildet.

Doppelverbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Aethyloxid und Metalloxiden.

Diese Verbindungen sind dem kohlenschwefelsauren Aethyloxidhydrat analog zusammengesetzt, insofern darin das Hydratwasser ersetzt ist durch 1 Aeq. Metalloxid. Die Verbindungen mit Kali und Natron werden gebildet, wenn man zu Alkohol, welcher mit Kali- oder Natron-Hydrat gesättigt ist, Schwefelkohlenstoff bringt, so lange er sich noch auflöst. Die übrigen Verbindungen, deren Basis ein schweres Metalloxid ist, sind unlöslich und werden durch Wechsellösung erhalten; sie besitzen meistens eine gelbliche oder gelbe Farbe. Werden diese Salze der trocknen Destillation unterworfen, so zerlegen sie sich in flüchtige gasförmige und flüssige Produkte. Unter letzteren hat Zeise ein bernsteingelbes Oel von besonderen Eigenschaften *Xanthogenöl* genannt.

Die Auflösung der löslichen Salze im Wasser wird beim Sieden zerlegt in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, es bleibt ein Gemenge von kohlensaurem, unterschwefligsaurem Alkali, Schwefel und Schwefelkohlenstoff-Schwefel-Alkalimetall in der Flüssigkeit.

Bei Abschluss der Luft können die Salze und die Auflösungen unverändert aufbewahrt werden, doch verbreiten sie stets beim Oeffnen des Gefäßes den eigenthümlichen Geruch des kohlenschwefelsauren Aethyloxids. Die Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden werden durch Säuren zersetzt, die sich mit der metallischen Basis verbinden; die Blei- und Kupferoxidulverbindung hingegen erleidet durch verdünnte Säuren keine Aenderung; im trocknen Zustande wird das Bleisalz nicht durch Schwefelwasserstoffsäure, in feuchtem nur unbedeutend zersetzt.

Kohlenschwefelsaures Aethyloxid-Kali. $2CS_2, AeO, KO.$ *Darstellung*: Man bringt in absoluten Alkohol, welcher mit glühend geschmolzenem Kalihydrat kalt gesättigt ist, bei gelinder Wärme so viel Schwefelkohlenstoff, als sich darin auflöst. Meistens erstarrt die Flüssigkeit, einer Temperatur von 0° ausgesetzt, zu einem Brei von feinen Kristallen, die man auf einem Filter sammelt, mit Aether auswäscht, zwischen Papier presst und bei Abschluss der Luft trocknet. Setzen sich bei der Abkühlung keine Kristalle ab, so wird die Auflösung bei gelinder Wärme, am besten in einer Retorte, concentrirt. *Eigenschaften*: Farblose oder schwach gelbliche, wasserfreie Nadeln, löslich in Wasser mit gelber Farbe, die Auflösung besitzt einen sehr bitteren, eigenthümlichen Geschmack; löslich in Alkohol, nicht in Aether; verwandelt sich an feuchter Luft in unterschwefligsaures Kali.

Kohlenschwefelsaures Aethyloxid-Kupferoxidul. Beim Vermischen einer Auflösung des Kalisalzes mit einem Kupferoxidsalz erhält man citron-

gelbe Flocken von Kupferoxidulsalz. Hierbei wird durch den Sauerstoff, welchen das Kupferoxid abgiebt um in Oxidul überzugehen, eine andere Verbindung gebildet, welche dem Niederschlag anhängt. Sie kann demselben, nach *Couerbe*, durch Aether entzogen werden und besitzt die Beschaffenheit eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, bei niedriger kristallisirbaren Oels, welches keinen Schwefel, sondern Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniß wie im ölbildenden Gas enthält. Derselbe Körper scheint nach *Zeise* bei der Auflösung des Kupferoxidulsalzes in Salpetersäure ungelöst zurückzubleiben.

Aethyloxid und Cyansäurehydrat.

Doppelt cyanursaures Aethyloxid. $2\text{Cy}_6\text{O}_3, 3\text{AeO}, 6\text{aq.}$

Synonyme: *Cyansäure-Aether.* Entdeckt von *Wöhler* und *J. L. Darstellung:* Man leitet die Dämpfe von Cyansäurehydrat in ein Gemisch von gleichen Volumtheilen Alkohol und Aether, so lange sie noch aufgenommen werden, und läßt 24 Stunden ruhig stehen, wo sich die Verbindung vollkommen abscheidet. Man reinigt die Kristalle von beigemischtem Cyamelid durch eine neue Kristallisation aus heissem Alkohol oder Wasser. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, glänzende Nadeln und Säulen, geruch- und geschmacklos, unlöslich in kaltem, leichtlöslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aether und kaltem Alkohol. Die Auflösungen haben keine Wirkung auf Pflanzenfarben und auf Metallsalze. Geht keine Verbindungen ein mit Metalloxiden. Schmilzt in der Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich in offenen Gefäßen in Dämpfen verflüchtigt, die als feiner, lockerer, sehr voluminöser Schnee in der Luft sich verdichten. In einer Retorte der trockenen Destillation unterworfen zerlegt sich die Verbindung in Alkohol und Wasser, welche übergehen, und in rückbleibende Cyanursäure. Durch Alkalien wird er zerlegt in Alkohol, cyanursaures und cyansaures Kali.

Aethyloxid und Benzoesäure.

Benzoesäureäther. Formel: $\text{BzO}_3, \text{AeO}.$

Synonyme: *Benzoeäther.* Von *Scheele* entdeckt. *Darstellung:* 4 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht, 2 Th. kristallisirte Benzoesäure und 1 Th. concentrirte Salzsäure werden der Destillation unterworfen. Sobald das Uebergehende sich mit Wasser trübt, wechselt man die Vorlage und sammelt das Destillat, aus dem man durch Zusatz von Wasser den Aether scheidet, durch Kochen mit Wasser und Bleioxid befreit man ihn von Benzoesäure, und durch Stehenlassen über Chlorcalcium wird er von Wasser und Alkohol frei. Dieser Aether bildet sich ebenfalls, wenn man gleiche Volumina Benzoylchlorid und Alkohol mischt; bei gelinder Wärme erhitzt sich dieses Gemenge, es entwickelt sich Salzsäure und bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Benzoeäther ab. Hierbei wird das Hydratwasser des Alkohols zerlegt, das Chlor vereinigt sich mit dem Wasserstoff, das Benzoyl mit dem Sauerstoff dieses Wassers, es wird Benzoesäure gebildet, die sich im Entstehungsmoment mit dem freierwerdenden Aether vereinigt. *Eigenschaften:* Farblose, ölarartige Flüssigkeit von schwachem, aromatisch obstartigem Geruch und scharfem, stechend aromatischem Geschmack, spec. Gewicht 1,0539 bei 10° , siedet nach *Dumas* und *Boullay* bei 209° , mischbar mit Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, wird nach *Malaguti* durch Chlor zerlegt, unter andern Produkten entsteht hierbei wieder Benzoylchlorid.

Aethyloxidverbindungen von ungewisser Constitution.

Chlorkohlensäureäther. Formel: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2.$

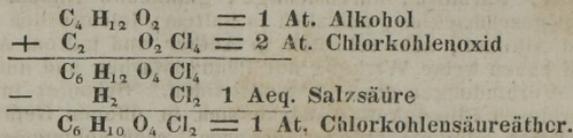
Beim Zusammenbringen von Chlorkohlenoxid mit Alkohol entsteht eine eigenthümliche, ätherartige Flüssigkeit, welche von *Dumas* entdeckt und Chlorkohlensäureäther benannt worden ist. Ob diese Verbindung Aethyl

oder Aethyloxid enthält, ist in so fern ungewiß, als es nicht gelingt, eine andere Aethylverbindung, Alkohol z. B., durch seine Zersetzung daraus darzustellen.

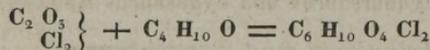
Darstellung. Wasserfreier Alkohol wird mit Chlorkohlenoxid gesättigt, wobei er sich erwärmt und in zwei Schichten theilt, wovon die untere die neue Verbindung ist; die obere enthält Wasser, Alkohol und Salzsäure. Durch Stehenlassen über Bleioxid und Chlorcalcium und Rectification wird sie vom Wasser und freier Salzsäure gereinigt.

Eigenschaften: Farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, von ätherartigem, erstickendem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von 1,133 spec. Gewicht bei 15°, siedet bei 94°, entzündlich mit grüner Flamme brennend, zerlegt sich mit warmem Wasser in Salzsäure und nicht untersuchte Produkte; durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte zersetzbar unter Entwicklung von Salzsäure, bei höherer Temperatur tritt Schwärzung ein, zerlegt sich mit Ammoniak in Salmiak und Urethan.

Bildung. Wenn man zur Zusammensetzung von 1 At. Alkohol 2 At. Chlorkohlenoxid addirt und die Elemente von 1 Aeq. Salzsäure hinwegnimmt, so bleibt Chlorkohlensäureäther.



Dumas betrachtet diesen Körper als eine Verbindung einer eigenthümlichen Säure mit Aether, welche Säure betrachtet werden kann als Kohlensäure, worin ein Theil des Sauerstoffs ersetzt ist durch ein Aequivalent von Chlor.

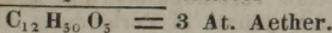
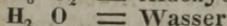
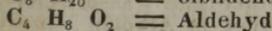
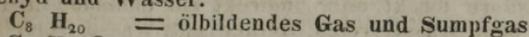


Berzelius hält ihn für eine Zusammensetzung von Kohlensäureäther $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_3$ mit Chlorkohlenoxid, CO Cl_2 .

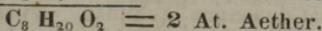
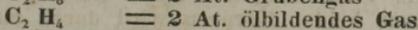
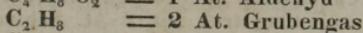
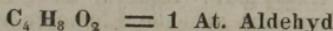
Urethan. Formel: $\text{C}_6 \text{H}_{14} \text{O}_4 \text{N}_2$. Entdeckt von **Dumas**. Zersetzungsprodukt der vorhergehenden Verbindung mit Ammoniak. **Darstellung:** Man löst den Chlorkohlensäureäther in wässrigem Ammoniak, wobei augenblicklich und unter Wärmeentwicklung eine gegenseitige Einwirkung erfolgt. Man verdampft die Auflösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis zur Trockne und unterwirft den festen Rückstand der Destillation bei gelinder Wärme. Das Urethan geht als farblose Flüssigkeit über, welche beim Erkalten erstarrt, während Salmiak zurückbleibt. **Eigenschaften:** Farblose, perlmutterglänzende, dem Wallrath ähnliche, kristallinische Masse, schmelzbar bei 100°, unverändert destillirbar bei 180°, leichtlöslich in Wasser und Alkohol und daraus bei freiwilligem Verdampfen leicht in voluminösen Kristallen sich abscheidend. Die wässrige Lösung besitzt keine Wirkung auf Metallsalze; wird es im feuchten Zustande erhitzt, so zerlegt es sich unter starker Ammoniakentwicklung. Wird durch Alkalien zersetzt, die hier entstehenden Produkte sind nicht untersucht. **Bildung:** Seiner Zusammensetzung nach ist in dem Urethan das Chlor des Chlorkohlensäureäthers ersetzt durch 1 Aeq. Amid $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_4$, $\text{N}_2 \text{H}_4$. Bei der Berührung des ersteren mit Ammoniak tritt das Chlor an 2 At. Wasserstoff von 1 Aeq. Ammoniak, es entsteht Salzsäure, die sich mit überschüssigem Ammoniak zu Salmiak verbindet, und Amid ($\text{N}_2 \text{H}_4$), was die Stelle des Chlors einnimmt. Kann als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäureäther und 1 At. Harnstoff $2\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_3$, $\text{C}_2 \text{N}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$, wovon sein Name *Urea ether* abgeleitet ist, betrachtet werden. Besitzt ferner die Zusammensetzung des wasserfreien milchsauren Ammoniaks, was bis jetzt nicht dargestellt wurde.

Transformationen und Zersetzungsprodukte des Aethyls und seiner Verbindungen.

Leitet man die Dämpfe von Aether oder Alkohol durch eine schwach glühende Röhre, so werden sie zerlegt in brennbare Gase, Aldehyd und Wasser. Diese brennbaren Gase sind Gemenge von ölbildendem Gas und Grubengas, deren Kohlenstoff sich zum Wasserstoff verhält wie 4 : 10; dies sind die nemlichen Verhältnisse wie im Aethyl. Die empirische Formel des Aldehyds ist $C_4 H_8 O_2$, und es mufs aus seiner Entstehung geschlossen werden, daß 2 At. Aether ihren Sauerstoff an einen dritten Atom Aether abgeben; die beiden ersten Atome Aether zerfallen in ölbildendes Gas und Grubengas, der Aether, welcher Sauerstoff aufgenommen hat, liefert Aldehyd und Wasser.



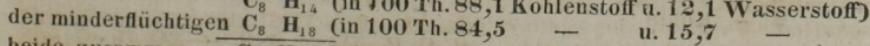
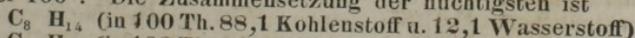
Nach dieser Entwicklung müssen die beiden Kohlenwasserstoffgase sich dem Volumen nach verhalten wie 3 : 2. Zwei Atome Aether können sich ferner zerlegen in 1 Atom Aldehyd, 2 At. ölbildendes Gas und 2 Atome Grubengas.



In diesem Falle würde sich das Volumen des Grubengases zu dem des ölbildenden Gases verhalten wie 2 : 1, und bei der Verbrennung des Gemenges müßten auf 4 At. Kohlensäure 6 At. Wasser gebildet werden.

Alle Zersetzungen, welche der Aether unter andern Verhältnissen in hohen Temperaturen erfährt, sind den beschriebenen ähnlich, nur daß die Produkte wechseln; es entstehen auf der einen Seite Körper, welche allen Sauerstoff des Aethers enthalten, auf der andern bilden sich Kohlenwasserstoffverbindungen.

Löst man nach *Masson* und *Dumas* geschmolzenes Zinkchlorür in Alkohol, so vereinigen sich beide mit einander, auf der einen Seite entsteht eine wasserhaltige Verbindung von Aethyloxid mit Zinkchlorür, die sich bei 140° zerlegt in Aether, welcher sich entwickelt, und in Wasser, was in dem freiwerdenden Aethergase abdunstet; beide verdichten sich getrennt von einander. Ist die Menge des Zinkchlorürs überwiegend, so zerlegt sich der Aether bei 160—200° in Wasser und in zwei flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen von ungleicher Flüchtigkeit, die eine siedet bei 300°, die andere bei 100°. Die Zusammensetzung der flüchtigsten ist



beide zusammen $C_{16} H_{32}$ haben genau die procentische Zusammensetzung des ölbildenden Gases. Bei ihrer Bildung zerlegen sich mithin 4 Atome Aether in 4 Atome Wasser und in diese beiden Kohlenwasserstoffe.

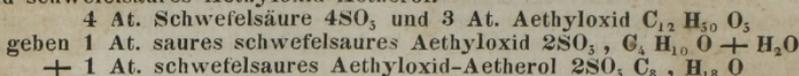
Bei der Darstellung des Aethers aus Schwefelsäure und Weingeist, wenn der rohe Aether in größeren Quantitäten mit Kalkmilch rectificirt wird, bleibt in dem Destillirgefäß auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein ölarziger Körper zurück, längst bekannt unter dem Namen *Weinöl*. Höchst wahrscheinlich ist dieses Weinöl ein Gemenge von dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff, welcher bei 300° siedet, mit dem andern. *Eigenschaften*: Gelbes dickflüssiges Oel von aromatischem Geruch, von 0,9174 spec. Gewicht bei 10,5° (*Dumas* und *Boullay*), löslich im Aether, wenig löslich in Alkohol und Wasser, verändert sich an der Luft, indem es eine terpentinähnliche Beschaffenheit annimmt; wird durch Chlor, unter Bildung von Salzsäure, weiß und harzähnlich, durch Kalilauge wird es braun, durch concentrirte Schwefelsäure schwarz gefärbt; beim Zusatz von Wasser scheidet es sich farblos wieder ab. Das rohe Oel gab bei der Analyse

88,58 Kohlenstoff und 11,42 Wasserstoff (*Dumas*), 87,72 Kohlenstoff 11,6 Wasserstoff (*J. L.*). Atomenverhältniſs wie 16 : 30.

Schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol. Formel: $2\text{SO}_3, \text{C}_8 \text{H}_{18} \text{O}$.

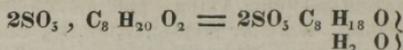
Synonyme: *Aetherschwefelsaures Aetherol*, *Schwefelsäurehaltiges Weinöl*. Die Natur und Zusammensetzung dieses lange bekannten Körpers wurde zuerst von *Serullas* ins Klare gebracht.

Bildung. Das schwefelsaure Aethyloxid-Aetherol entsteht durch Zersetzung des neutralen schwefels. Aethyloxids. Diese Verbindung kann nemlich für sich nicht bestehen, es wird stets gebildet, wenn Aether und wasserfreie Schwefelsäure direkt oder indirekt mit einander in Berührung kommen. Sättigt man wasserfreien Aether mit wasserfreier Schwefelsäure, so wird ersterer augenblicklich zerlegt in Alkohol, der sich abscheidet, und in Aethyloxid-Aetherol; beide verbinden sich mit Schwefelsäure, es entsteht saures schwefelsaures Aethyloxid in Verbindung mit 1 At. Wasser und schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol.

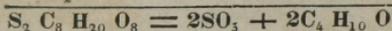
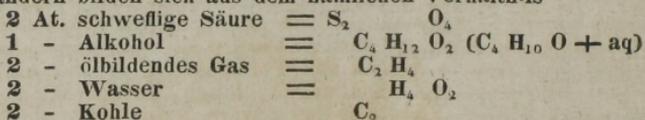


Von zwei Atomen Aether trennen sich also die Elemente von 1 At. Wasser, welches letztere in Verbindung tritt mit 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Aether. Neben diesen beiden Körpern wird durch eine andere Zersetzungsweise Aethion- und Isäthionsäure gebildet. Vermischt man die Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich der überschüssige Aether ab, das schwefelsaure Aethyloxid-Aetherol bleibt darin aufgelöst und kann durch Verdampfung des Aethers erhalten werden, während Isäthionsäure und saures schwefelsaures Aethyloxid an das Wasser treten.

Unterwirft man schwefelsauren Aethyloxid-Kalk oder Kali der trocknen Destillation, so erhält man schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol, Alkohol, schweflige Säure, ölbildendes Gas, und im Rückstand bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Salz mit Kohle. Diese Produkte bilden sich in zwei nebeneinander vorgehenden Zersetzungsweisen; aus 2 At. schwefelsaurem Aethyloxid entstehen 1 At. schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol und 1 At. Wasser,

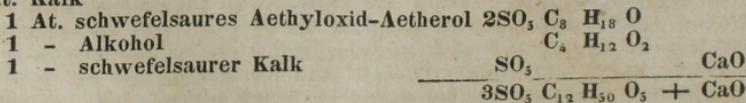


in der andern bilden sich aus dem nämlichen Verhältniſs



Durch den Zusatz einer wasserfreien fixen Basis (Kalk, Baryt), welche man mit dem trocknen schwefelsauren Aethyloxid-Doppelsalz mengt, wird die eine dieser Zersetzungsweisen vermieden, es entsteht in diesem Falle schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol und Kalkhydrat, welches letztere sich mit einem Atom schwefelsaurem Aethyloxid zerlegt in schwefelsauren Kalk und Alkohol.

3 Atome schwefelsaures Aethyloxid $3\text{SO}_3 + \text{C}_{12} \text{H}_{30} \text{O}_3$ geben mit 1 At. Kalk



Darstellung: Ein inniges Gemenge von vollkommem trockenem schwefelsaurem Aethyloxid-Kali oder Kalk mit seinem gleichen Gewicht gebranntem Kalk destillirt man bei einer Temperatur, welche 280° nicht über-

steigt. Das Destillat wird durch Verdampfung an der Luft oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure vom Alkohol befreit. Oder man unterwirft basisch schwefelsaures Aethyloxid-Bleioxid der trocknen Destillation und verfährt auf dieselbe Weise.

Eigenschaften: Farblose, ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, von 1,133 spec. Gewicht (*Serullas*), von aromatisch ätherartigem Geruch und kühlendem Geschmack, ohne Wirkung auf trockne Pflanzenfarben, siedet bei 280°, läßt sich im wasserfreien Zustande ohne Veränderung destilliren, Kalium behält darin bei gewöhnlicher Temperatur seinen Glanz, bei höherer tritt Zersetzung ein; mit Alkohol und Aether mischbar.

Mit Wasser oder mit Alkalien in Berührung wird dieser Körper zerlegt in wasserhaltiges saures schwefelsaures Aethyloxid und in Aetherol. Mit Schwefelkalium entsteht daraus beim Erwärmen Mercaptan und ein schwerer, schwefelhaltiger, ölartiger Körper. (*Zeise*.)

Aetherol und Aetherin.

Leichtes Weinöl. Weinölcampfer. Beide Materien sind Zersetzungsprodukte des schwefelsauren Aethyloxid-Aetherols; sie sind von *Hennell* beobachtet, aber von *Serullas* am genauesten studirt worden. Sie enthalten nach *Serullas* Kohlenstoff und Wasserstoff in dem nemlichen Verhältniß wie im ölbildenden Gas, eine Zusammensetzung, welche neuerlichst durch *Marchand* bestätigt wurde.

Darstellung: Man erwärmt schwefelsaures Aethyloxidätherol gelinde mit Wasser und mischt das sich abscheidende leichte Oel mit Wasser bis zur Entfernung aller sauren Reaction; beim Stehenlassen über Chlorcalcium wird es wasserfrei. **Eigenschaften:** Farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,917 bis 0,920 spec. Gewicht, siedet bei 280° (*Serullas*), wird bei -25° dickflüssig, bei -35° fest; sehr schwerlöslich in Weingeist, leicht in Alkohol und Aether, läßt sich mit Schwefelsäurehydrat in allen Verhältnissen mischen, Wasser scheidet es unverändert wieder ab; vereinigt sich mit wasserfreier Schwefelsäure unter Bräunung, Zusatz von Wasser scheidet nichts ab; die entstandene saure Flüssigkeit giebt mit Baryt neutralisirt ein lösliches Barytsalz, welches *Marchand* für äthionsauren Baryt hält, mit dem es mehrere Eigenschaften gemein hat.

Bei ruhigem Stehen in niederer Temperatur bilden sich in dem Aetherol Kristalle von *Aetherin*.

Aetherin. Wenn sich nach tagelangem Stehen in dem Aetherol keine Kristalle mehr bilden, bringt man das Gemenge derselben mit dem flüssigen Theil auf ein Filter und preßt die rückbleibenden Kristalle zwischen Fließpapier. Durch Auflösung in Aether und Verdampfung an der Luft erhält man sie rein. **Eigenschaften:** Glänzende, lange, durchscheinende, geschmacklose, zerreibliche, zwischen den Zähnen knirschende Prismen und Blätter, schmelzbar bei 110°, verbreitet dabei einen schwachen aromatischen Geruch, siedet bei 260°, von 0,980 spec. Gewicht, löslich in Alkohol, nicht in Wasser.

Aethion- und Isäthion-Säure.

Diese beiden Säuren, von welchen die eine besonders merkwürdig ist durch ihre große Beständigkeit, sind von *Magnus* entdeckt und von ihm beim Zusammenbringen in der Kälte von Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure erhalten worden. Wird die entstandene Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man schwefelsauren Baryt, der sich niederschlägt, und in der Auflösung ist äthionsaurer Baryt enthalten. Dampft man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab und vermischt sie bei Syrupconsistenz mit Alkohol, so gerinnt sie zu einem weissen nicht kristallinischen Brei von äthionsaurem Baryt, der mit Alkohol ausgewaschen rein erhalten wird. Aus der wässrigen

Auflösung dieses Salzes kann durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Aethionsäure erhalten werden. Sie ist von geringer Beständigkeit; erhitzt man sie zum Sieden, so erhält man Alkohol, und die rückständige Flüssigkeit enthält nun freie Schwefelsäure und Isäthionsäure. Man erhält dieselbe Säure bei der Sättigung von wasserfreiem Aether mit wasserfreier Schwefelsäure; setzt man dieser Mischung Wasser zu, so scheidet sich mit dem überschüssigen Aether schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol ab, und eine saure Flüssigkeit, welche beim Erwärmen zuerst Aether und beim weitem Sieden eine große Menge Alkohol, welcher auf diesem Wege direct aus Aether regenerirt ist, liefert. Die rückständige Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure und Isäthionsäure.

Nach den Analysen von *Magnus* und *J. L.* enthalten die Salze der Aethion- und Isäthionsäure die Elemente der schwefelsauren Aethyloxidpelsalze genau in dem nemlichen Gewichtsverhältniß, aber ihre Eigenschaften weichen gänzlich davon ab. Die Aethionsäure liefert, wie das saure schwefelsaure Aethyloxid, beim Sieden mit Wasser Alkohol und Isäthionsäure, aber die letztere bleibt unzersetzt. Ein isäthionsaures Salz der oxidirenden Wirkung von schmelzenden Alkalihydraten ausgesetzt, liefert freies Wasserstoffgas neben kohlen-saurem und kleesaurem Alkali (aus dem Kohlenstoff der organischen Materie) und ein Gemenge von gleichen Atomgewichten schwefelsaurem und schwefel-saurem Alkali, welche im Rückstand bleiben. Dieses Verhalten charakterisirt die unterschwefelsauren Salze.

Regnault hat ferner die Beobachtung gemacht, daß wasserfreie Schwefelsäure reines ölbildendes Gas, ohne Schwärzung und ohne Entwicklung von schwefeliger Säure, in großer Menge absorbiert und damit eine kristallinische Verbindung bildet, welche mit Wasser zusammengebracht Isäthionsäure erzeugt. Diese Entdeckung erklärt das Verhalten der Schwefelsäure zum Aether und Alkohol auf eine unzweideutige Weise.

Die erste Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf den Alkohol besteht darin, daß sie sich damit zu saurem schwefelsaurem Aethyloxidhydrat verbindet; bei mehr wasserfreier Schwefelsäure wirkt sie zersetzend auf das gebundene Aethyloxid, sie entzieht ihm Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß wo sie Wasser bilden, wodurch Aetherol oder eine demselben gleich zusammengesetzte Kohlenwasserstoffverbindung in Freiheit gesetzt wird, die sich mit den zwei Atomen Schwefelsäure, welche mit dem Aethyloxid verbunden waren, zerlegt in Isäthionsäure und Wasser.

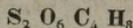
	$S_2 O_6 + C_4 H_{10} O$	saures schwefelsaures Aethyloxid
minus 1 At. Wasser	$H_2 O$	
gibt	$S_2 O_6 \quad C_4 H_8$	die Elemente der von <i>Regnault</i> entdeckten Verbindung.

Reiner Aether wird durch wasserfreie Schwefelsäure zerlegt in Wasser und schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol. Das Wasser vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu Hydrat, welches mit einer andern Portion Aether saures schwefelsaures Aethyloxid bildet. Durch die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das entstandene Aetherol geht eine ähnliche Zersetzung vor, wie wenn ölbildendes Gas mit dieser Säure zusammengebracht wird; es entsteht der Körper, welcher mit Wasser zusammengebracht Isäthionsäure bildet. Bei der weitem Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das gebildete saure schwefelsaure Aethyloxid geht die nemliche Zersetzung vor wie beim Alkohol. Aus dem mit Schwefelsäure gesättigten Alkohol erhielt *Magnus* weiße Kristalle, ohne Zweifel identisch mit der von *Regnault* direct erhaltenen Verbindung.

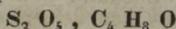
Unter allen Umständen enthält eine Mischung von Aether oder Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure saures schwefelsaures Aethyloxid und einen durch die gegenseitige Zersetzung von Schwefelsäure mit einem Kohlenwasserstoff entstandenen neuen Körper, der mit Wasser zusammengebracht Isäthionsäure liefert. Wird die saure Flüssigkeit gekocht, so zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxid in Alkohol und freie Schwefelsäure, die neben der Isäthionsäure in der Flüssigkeit bleibt. Wird sie

mit Baryt neutralisirt, ohne sie vorher zum Sieden zu erhitzen, so erhält man isäthionsauren Baryt und schwefelsauren Aethyloxidbaryt, die mit einander eine Verbindung eingehen. Beide besitzen im trocknen Zustande einerlei Zusammensetzung. Die Aethionsäure ist hiernach ein Gemenge von saurem schwefelsaurem Aethyloxid mit Isäthionsäure.

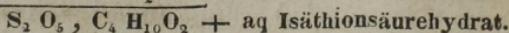
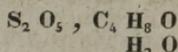
Die von *Regnault* entdeckte Verbindung enthält die Elemente von 2 At. Schwefelsäure und einem dem ölbildenden Gas gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoff,



Da sie aber, wie aus ihrem Verhalten zu den Alkalihydraten hervorgeht, keine Schwefelsäure, sondern Unterschweifelsäure enthält, so muß ihre Constitution durch die Formel



ausgedrückt werden. Mit Wasser zusammengebracht nimmt sie im Hydratzustand 2 Atome Wasser auf, von welchen 1 At. nicht mehr durch Basen ersetzbar ist.



Isäthionsäurehydrat.

Darstellung: Man zerlegt eine Auflösung von isäthionsaurem Baryt durch vorsichtig zugesetzte verdünnte Schwefelsäure, und dampft die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit in der Wärme, zuletzt im luftleeren Raume über Schwefelsäure ein. *Eigenschaften*: dickflüssige, ölarartige Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack, leicht in Weingeist und Aether löslich, verträgt eine Temperatur von 150° ohne Zersetzung, in höherer tritt Schwärzung ein.

Isäthionsäure und Metalloide.

Die Isäthionsäure verbindet sich mit den Metalloxiden zu Salzen, welche ohne Ausnahme löslich sind; sie zerlegt alle Salze, welche durch organische Säuren gebildet sind, indem sie sich mit der Basis derselben vereinigt; ferner bei Erwärmung die alkalischen Chlorometalle unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Alle diese Salze sind ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, sie lassen sich einer Temperatur von 250° ohne Zersetzung aussetzen. Alle isäthionsauren Salze zerlegen sich beim Schmelzen mit Kalihydrat und hinterlassen ein Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Alkali. Das *Ammoniak* kristallisirt in Octaedern, das *Kalisatz* in wasserfreien, farblosen, durchsichtigen, breiten Blättern oder rhombischen Tafeln, das *Kupfersatz* in meergrünen, regelmäßigen Octaedern, welche 2 At. Kristallwasser enthalten, was sie bei 120° verlieren und dabei milchweiß werden. Das *Silbersatz* ist leichtlöslich und in glänzenden breiten Blättern kristallisirbar. Das *Bleisatz* kristallisirt in harten, wasserfreien, sternförmig gruppirten Nadeln.

Isäthionsaurer Baryt. Formel: $S_2 O_5, C_4 H_{10} O_2, BaO$. *Darstellung*: In eine Uförmig gekrümmte Röhre bringt man flüssige wasserfreie Schwefelsäure und leitet anfänglich bei äusserer Abkühlung, später unter gelinder Erwärmung, welche den Schmelzpunkt der Schwefelsäure nicht übersteigen darf, ölbildendes Gas durch diese Röhre, was man vorher durch Kalkmilch, sodann durch concentrirte Schwefelsäure leitet, um es von schwefliger Säure und Wasser zu befreien. Sobald kein ölbildendes Gas mehr absorbiert wird, löst man die entstandene Verbindung in Wasser, kocht sie im verdünnten Zustande eine halbe Stunde lang, sättigt sie sodann mit kohlensaurem Baryt und dampft zur Kristallisation ein. Oder: man sättigt wasserfreien Aether bei sorgfältiger und starker Abkühlung mit wasserfreier Schwefelsäure, vermischt die entstandene Verbindung mit Wasser, wodurch der überschüssige Aether mit dem gebildeten schwefelsauren Aethyloxid-Aetherol,

was darin gelöst bleibt, abgeschieden wird, kocht die saure wässrige Flüssigkeit so lange, als man noch das Entweichen von Alkoholdämpfen bemerkt, sättigt sie jetzt mit kohlensaurem Baryt und dampft zur Kristallisation ein. *Eigenschaften*: Kristallisirt leicht aus seiner syrupdicken, wässerigen, noch leichter aus seiner heifs gesättigten Auflösung in Weingeist, in undurchsichtigen, sechsseitigen Blättern oder Tafeln; die Kristalle sind wasserfrei an der Luft und in der Wärme unveränderlich, schmilzt bei 200° zu einer farblosen Flüssigkeit, zersetzt sich in höherer Temperatur unter starkem Aufblähen.

Wenn bei der Sättigung des Aethers mit Schwefelsäure die Flüssigkeit nicht sehr kalt erhalten wird, so beobachtet man eine Entwicklung von schwefliger Säure, die Mischung schwärzt sich und enthält alsdann eine andere, von der Isäthionsäure verschiedene, Säure, Methionsäure, besonders ausgezeichnet durch ihre Eigenschaft, mit dem Baryt ein in Weingeist vollkommen unlösliches Salz zu bilden, was mit dem isäthionsauren Baryt kristallisirt, aber durch dieses Lösungsmittel leicht davon befreit werden kann.

Methionsäure.

Formel der wasserfreien Säure in dem Barytsalz: $S_2 C_2 H_6 O_7$. *Darstellung*: Wie die der Isäthionsäure aus dem Barytsalz. *Eigenschaften*: Sehr saure Flüssigkeit, läßt sich ohne Zersetzung kochen und abdampfen.

Methionsaurer Baryt. Wenn Aether bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure gesättigt und auf die beschriebene Weise, wie bei der Darstellung des isäthionsauren Baryts, verfahren und die concentrirte Auflösung dieses Salzes, ehe sie zum Kristallisiren gebracht wurde, mit ihrem gleichen Volumen Weingeist vermischt wird, so schlägt sich methionsaurer Baryt nieder, den man durch neue Kristallisationen aus Wasser reinigt. *Eigenschaften*: Farblose, durchsichtige, glänzende, wasserfreie, dem chloresauren Kali ähnliche Blättchen, löslich in 40 Th. kaltem, leichter in siedendem Wasser; die Auflösung fällt kein Metallsalz, unlöslich in Weingeist, verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte, in höherer Temperatur färbt es sich vorübergehend gelb, giebt Wasser, schweflige Säure und Schwefel, im Rückstand bleibt schwefelsaurer Baryt. Wird durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt, die rückständige Masse enthält kein schwefligsaures Kali.

Althionsäure.

Wenn der Rückstand der Bereitung des ölbildenden Gases aus Weingeist und Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und mit Kalkhydrat gesättigt wird, so bleibt ein Kalksalz in Auflösung, welches ohne Veränderung abgedampft und kristallisirt werden kann. Wird aus diesem Salz durch Schwefelsäure oder Kleesäure der Kalk ausgeschieden, so erhält man eine saure Flüssigkeit, die beim Sieden Alkohol liefert, während jetzt freie Schwefelsäure nachweisbar ist. *Regnault* schlug zu ihrer Bezeichnung den Namen *Althionsäure* vor. Dieses Verhalten ist identisch mit dem des sauren schwefelsauren Aethyloxids; auch sind die Salze, die sie mit Basen bildet, vollkommen gleich zusammengesetzt mit den schwefelsauren Aethyloxiddoppelsalzen, sie wurden lange dafür angesehen, bis *Ettling* die Beobachtung machte, dafs die Form der Salze, die diese saure Flüssigkeit mit Basen neutralisirt bildet, wesentliche Verschiedenheiten von denen der Aethyldoppelsalze zeigte. Diese Beobachtung ist von *Regnault* bestätigt worden. Der *althionsaure Kalk* ist nicht in regelmässigen Kristallen zu erhalten, seine sehr concentrirte Auflösung gesteht zu einer amorphen Masse. Das *Barytsalz* kristallisirt nicht in regelmässigen Tafeln wie der schwefelsaure Aethyloxidbaryt, sondern in kugelartigen Anhäufungen sehr feiner, sternförmig zusammengesetzter Nadeln. Das *Kupfersalz* bietet die bestimmtesten Verschiedenheiten dar; es kristallisirt nicht in rein blauen, grossen, rechtwinklichen Prismen oder achtseitigen Blättern, so wie das

schwefelsaure Aethyloxid-Kupferoxid, sondern in laugen, sehr dünnen, rhombischen Blättern, deren spitzer Winkel 60° beträgt, von blafsgrüner Farbe.

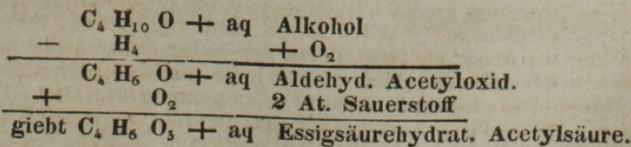
Bei langem Kochen des althionsauren Baryts scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, während die Flüssigkeit sehr sauer wird; beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt schlägt sich noch mehr schwefelsaurer Baryt nieder, und es bleibt eine kleine Menge eines sehr löslichen Barytsalzes in Auflösung, was nicht näher untersucht ist.

Man kann kaum daran zweifeln, dafs die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der sogenannten althionsauren Salze von den Aethyloxid-Doppelsalzen auf einer ähnlichen Ursache beruht, wie die der äthionsauren von den nällichen Verbindungen; es sind Doppelsalze von Isäthionsäure oder einer derselben gleich zusammengesetzten Säure mit Aethyloxidsalzen.

Oxidationsprodukte des Aethyls und seiner Verbindungen, welche eine dem Aether und Alkohol gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten.

Acetyl und seine Verbindungen mit Sauerstoff.

§. 100. Es ist S. 699 erwähnt worden, dafs durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Aether oder Alkohol, je nach der Menge des Sauerstoffs, welche an die brennbaren Elemente des Aethyls tritt, verschiedene Produkte neben salpetriger Säure und niedrigeren Oxidationsstufen des Stickstoffs gebildet werden. Diese Produkte sind: *Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Kleesäure, Kohlensäure* und *Wasser*. Die Elemente des Aethyls besitzen eine ungleiche Verwandtschaft zum Sauerstoff; der Wasserstoff verbindet sich leichter damit als der Kohlenstoff, woher es kommt, dafs bei der ersten Einwirkung vorzugsweise das erstere Element oxidirt und hinweggenommen oder durch Sauerstoff ersetzt wird. Bei Anwendung anderer Oxidationsmittel ändern sich diese Produkte in Beziehung auf ihre Anzahl, d. h. auf ihre gleichzeitige Bildung; sie ändern sich aber keineswegs hinsichtlich ihrer Entstehungsweise. Bei langsamer Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf den Alkohol, in dem sog. *Essigbildungsprozefs*, wird ausschließlichs Wasser, Aldehyd und Essigsäure gebildet. 2 Atome Sauerstoff treten in diesem Fall an 4 Atome Wasserstoff des Aethers, es entsteht Aldehyd, welches direct zwei weitere Atome Sauerstoff aufnimmt und damit *Essigsäure* bildet.



Bei Anwendung kräftigerer Oxidationsmittel, einer Mischung von Braunstein, chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure, oder Berührung von Alkohol und Aetherdämpfen mit glühendem Platindrath bei Gegenwart von Luft z. B.

entstehen Oxidationsprodukte des Aldehyds, nämlich *Aldehydsäure* und *Essigsäure*, so wie ferner Oxidationsprodukte der letzteren, nemlich *Ameisensäure* und *Kohlensäure*; bei der Einwirkung von Salpetersäure wird ferner *Oxalsäure* gebildet, die im Rückstand bleibt. Essigsäure und Ameisensäure verbinden sich aber leicht mit Aethyloxid, woher es kommt, daß *essigsäures* und *ameisensäures Aethyloxid* stets diese Oxidationsprodukte begleiten. Bei Anwendung von Salpetersäure erzeugt sich hierbei noch ausserdem *salpetrigsaures Aethyloxid*.

Bei Berührung von Alkohol mit Platinschwamm oder Platinschwarz wird bei Gegenwart von Sauerstoff noch ein anderer Körper, das *Acetal*, gebildet, was als eine Verbindung von Aldehyd mit Aethyloxid betrachtet werden muß.

V) *Acetyl*. Formel: $C_4 H_6$.

4 At. Kohlenstoff = 305,750

6 At. Wasserstoff = 37,439

1 At. Acetyl = 344,189

§. 101. Durch die Hinwegnahme von Wasserstoff entsteht aus dem *Aethyl* ein neues Radikal, was man *Acetyl* genannt hat. Man betrachtet den *Aldehyd* als das *Hydrat* der ersten Oxidationsstufe des Acetyls, wonach ihm der Name *Acetyloxidhydrat* zukommt. Dieser Körper besitzt nicht, wie der Aether, basische Eigenschaften; sondern in seiner Fähigkeit, mit Ammoniak eine kristallisirbare Verbindung zu bilden, ist sein Charakter als ein *säurebildendes Oxid* hinlänglich ausgedrückt. Dieses Oxid absorbirt aus der Luft mit großer Schnelligkeit Sauerstoffgas, und verwandelt sich in *Essigsäurehydrat*. Bei Behandlung seiner wässerigen Lösung mit Silberoxid entsteht eine andere Säure, welche weniger Sauerstoff als die Essigsäure enthält; man nennt sie *Aldehydsäure* oder *acetylige Säure*. Die Verbindungen des Acetyls sind:

Acetyl	$C_4 H_6$	
Acetyloxid	$C_4 H_6 O$	unbekannt.
Acetyloxidhydrat	$C_4 H_6 O + H_2 O$	Aldehyd.
Acetylige Säure	$C_4 H_6 O_2 + H_2 O$	Aldehydsäure.
Acetylsäure	$C_4 H_6 O_3 + H_2 O$	Essigsäure.

Acetyloxidhydrat. *Aldehyd*. Formel: $C_4 H_6 O + aq$.

4 At. Kohlenstoff = 305,750

8 At. Wasserstoff = 49,918

2 At. Sauerstoff = 200,000

1 At. Acetyloxidhydrat = 555,668

Bildung. Beim Durchtreiben von Aether und Alkoholdämpfen durch schwach glühende Röhren, bei Behandlung von schwachem Weingeist mit Chlor und unter den oben angeführten Verhältnissen.

Döbereiner entdeckte, daß bei der Destillation von concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol und Manganhyperoxid ein Destillat erhalten

werde, welches, mit Kali zusammengebracht und erwärmt, sich braun färbt und bei Zusatz von Säuren einen braunrothen, harzähnlichen Körper fallen läßt. Der Körper, welcher zu dieser Erscheinung Veranlassung gab, wurde zuerst von J. L. dargestellt.

§. 102. *Darstellung.* 2 Th. Acetyloxid-Ammoniak (Aldehydammoniak) werden in 2 Theilen Wasser gelöst, mit einem wohl abgekühlten Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser in einer tubulirten Retorte übergossen und, nach Anfügung eines mit Eis umgebenen Kühlapparates, der Destillation im Wasserbade unterworfen. Das Destillat wird zweimal über sein gleiches Volumen Chlorcalcium, im Wasserbade bei einer 25—30° nicht übersteigenden Temperatur, rectificirt, um es von beigemischtem Wasser zu befreien.

§. 103. *Eigenschaften.* Wasserhelle, farblose, das Licht wenig brechende, Flüssigkeit, von eigenthümlich ätherartigem, erstickendem Geruch; siedet bei 21,8 C.; sp. Gew. bei 18° C. = 0,79. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol, wird von dem Wasser durch Sättigung mit Chlorcalcium, nicht auf diese Weise vom Weingeist abgetrennt; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; leicht entzündlich, brennt mit weißer, blasser Flamme. In Berührung mit Sauerstoffgas verwandelt er sich, unter Absorption desselben, in *Essigsäurehydrat*; löst Phosphor, Schwefel und Iod auf; wird durch Chlor und Brom, unter Bildung von Chlor- und Brom-Wasserstoffsäure und chlor- und brom-haltiger, ölartiger Produkte zerlegt. Bei Berührung mit wässrigem Chlor geht er in *Essigsäure* über, dasselbe geschieht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit Schwefelsäurehydrat vermischt verdickt er sich, wird zuerst braun, später scheidet sich ein schwarzes kohleartiges Gerinnsel ab; erhitzt man seine wässrige Lösung mit Kalihydrat, so wird die Mischung bald braun, und nach einiger Zeit scheidet sich auf seiner Oberfläche ein hellbrauner Körper ab, der sich wie Harz in lange Fäden ziehen läßt. Mit Silberoxid und Wasser schwach erwärmt, wird das Metalloxid ohne Gasentwicklung zu Metall reducirt, was das Gefäß mit einem spiegelnden Ueberzug bekleidet. Die Flüssigkeit enthält *aldehydsaures Silberoxid*. Eine aldehydhaltige Flüssigkeit, der man etwas ätzendes Ammoniak und so viel neutrales salpetersaures Silberoxid zusetzt, daß alle alkalische Reaction verschwindet, verhält sich in der Wärme auf die nämliche Art, und die hierbei ohne Gasentwicklung vorgehende Reduction des Silbers ist, neben dem Verhalten des Kalihydrats, ein einfaches und sicheres Mittel, die Gegenwart des Aldehyds nachzuweisen. Der Aldehyd verwandelt sich von selbst beim Aufbewahren in zwei mit ihm und untereinander gleich zusammengesetzte Körper, wovon der eine bei gewöhnlicher Temperatur *fest (Metaldehyd)*, der andere *flüssig (Elaldehyd)* ist.

Verbindungen des Acetyloxids (Aldehyds).

§. 104. Von diesen Verbindungen können nur *zwei* direct dargestellt werden; die eine ist seine *Ammoniakverbindung*, die andere enthält *Acetyloxid* und *Kali*; eine dritte, das von *Döbereiner* entdeckte *Acetal*, entsteht gleichzeitig, neben Aldehyd und Essigsäure, bei Berührung von Alkoholdämpfen mit Platinschwarz, bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoffgas.

Acetyloxid-Ammoniumoxid. Aldehyd-Ammoniak.

Formel: $C_4 H_6 O, N_2 H_6, H_2 O.$

1 At. Acetyloxidhydrat = 555,668

1 Aeq. Ammoniak = 214,474

1 At. Aldehydammoniak = 770,142

Döbereiner beobachtete, dafs beim Sättigen von rohem Acetal mit Ammoniakgas eine weisse kristallinische Substanz gebildet werde, in welcher *J. L.* die Gegenwart von *Aldehyd* nachwies.

§. 105. *Darstellung.* 6 Schwefelsäure werden mit 4 Wasser und 4 Weingeist (von 80 p. c.) vermischt und, nach Zusatz von 6 Th. feingepulvertem Manganhyperoxid, der Destillation bei gelinder Wärme unterworfen. Die Retorte mufs das Dreifache der Mischung fassen können und mit einem, mit Eis oder Wasser von 0° umgebenen, Kühlapparat luftdicht verbunden seyn. Sobald kein Schäumen mehr in der Retorte bemerkbar ist, wird das Destillat, welches 6 Th. beträgt, mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium rectificirt. Das, 3 Th. betragende, Rectifikat destillirt man zum zweitenmal über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium. Man erhält auf diese Art 1½ Th. einer Flüssigkeit, welche zum grossen Theil aus Aldehyd besteht, dem Weingeist, etwas Wasser, ferner Essig- und Ameisensäureäther beigemischt sind. Man vermischt diese 1½ Th. mit ihrem gleichen Volum Aether und sättigt diese Mischung mit trockenem Ammoniakgas, wo sich die Ammoniakverbindung abscheidet, welche durch Waschen mit Aether nach dem Trocknen an der Luft vollkommen rein ist.

§. 106. *Eigensch.* Farblose, durchsichtige, glänzende, spitze rhombische Kristalle von starkem Lichtbrechungsvermögen, leicht pulverisirbar, riechen nach Terpentin, schmelzen zwischen 70 und 80° und destilliren bei 100° unverändert über. Geschieht die Destillation bei Luftzutritt, so bleibt ein brauner harziger Rückstand; die Verbindung ist entzündlich und verbrennt mit gelber Flamme. Die Kristalle bräunen sich an der Luft und in hermetisch verschlossenen Gefäfsen und nehmen einen Geruch nach verbrannten Federn an; sie lassen sich am längsten unter einer Schicht von reinem Aether unverändert aufbewahren, doch halten sie sich auf die Dauer auch in diesem Zustande nicht. Sie lösen sich im Wasser in jedem Verhältnifs, die Auflösung reagirt alkalisch. In der Wärme lösen sie sich in Alkohol leichter, wie in der Kälte; sie lösen

sich in Acetal und Essigäther. In Aether sind die Kristalle wenig löslich; setzt man zu einer gesättigten Auflösung derselben in Alkohol, Essigäther oder Acetal, ein gleiches Volumen Aether, so scheidet sich der aufgelöste Theil langsam, in sehr großen und deutlichen Kristallen, ab. Eine concentrirte Lösung von Aldehydammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxid einen leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslichen Niederschlag, welcher Salpetersäure, Silberoxid, Ammoniak und Aldehyd enthält; beim Erwärmen mit Wasser zerlegt es sich unter Reduction von Metall und unter Entwicklung von Aldehyd. Nach seiner Formel enthält diese Verbindung gleiche Aequivalente Ammoniak und Aldehyd, oder 1 At. Acetyloxid, 1 At. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak.

Acetal.

Verbindung des Acetyloxidhydrats mit Aether.

Formel: C_4H_6O , AeO , H_2O . Empyrische Formel: $C_8H_{18}O_3$.

1 At. Acetyloxidhydrat	= 555,668
1 At. Aether	= 468,146
1 At. Acetal	= 1023,814

Von *Döbereiner* entdeckt und unter dem Namen *Sauerstoffäther* beschrieben. *Bildung*: Bei der Berührung von Alkoholdämpfen mit Platinschwarz bei Gegenwart von Sauerstoffgas. *Darstellung*: In einer hohen Flasche, mit weiter Oeffnung, deren Boden mit Weingeist etwa 1 Zoll hoch bedeckt ist, hängt man 3 bis 4 Uhrgläser über der Oberfläche der Flüssigkeit auf; man bringt in diese Uhrgläser eine 2 Linien dicke Lage Platinschwarz, was man mit Wasser befeuchtet hat, und läßt die Flasche lose bedeckt an einem warmen Orte mehrere Wochen stehen. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit sehr sauer geworden, sie enthält Acetal, Essigsäure, Aldehyd und etwas Essigäther; man neutralisirt sie mit Kreide, unterwirft sie der Destillation und bringt das Destillat mit stets zu erneuerndem trockenem Chlorcalcium zusammen, wo Alkohol und Wasser an das Chlorcalcium treten, während Acetal, Aldehyd und Essigäther in Gestalt einer ätherartigen Schicht abgeschieden werden. Man nimmt sie ab, sobald das Chlorcalcium nicht mehr befeuchtet wird, und rectificirt zum zweitenmal in einer tubulirten Retorte, in deren Tubulus ein Thermometer befestigt ist. Sobald der Siedpunkt der destillirenden Flüssigkeit auf 94° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fängt das Uebergehende für sich auf, es ist reines Acetal.

Eigenschaften: Farblose, dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit, von eigenthümlichem, den Ungarweinen ähnlichen Geruch, siedet bei $95^\circ,2$, ihr spec. Gewicht ist 0,823 bei 20° , löst sich in 6—7 Th. Wasser, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol. Läßt sich mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat mischen, ohne sich selbst bei dem Erhitzen zu bräunen, diese Mischung absorbirt aber bei Luftzutritt Sauerstoffgas und wird tief dunkelbraun, es entsteht hierbei Aldehydharz. Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird es braun, schwarz und dick. Seiner empirischen Formel nach liefse sich das Acetal als eine Verbindung von 3 At. Aethyloxid mit 1 At. Essigsäure betrachten $3(C_4H_{10}O) + C_4H_6O_3 = C_{16}H_{36}O_6 = 2C_8H_{18}O_3$, allein sein Verhalten gegen Alkalien und Schwefelsäure scheint die Gegenwart von Aldehyd unverkennbar darin darzuthun.

Aldehyd und Alkalimetalle.

Wenn man in Aldehyd Kalium bringt, so wird durch die entstehende Erwärmung der Aldehyd ins Sieden gebracht; ein Theil zerlegt sich in Wasserstoffgas, was frei wird, und in eine feste alkalihaltige Verbindung, welche nach dem Austrocknen zurückbleibt; sie ist löslich in Wasser mit alkalischer Reaction, reducirt beim Erwärmen Silbersalze und wird durch Säuren zersetzt, ohne dafs man ein Freiwerden von Aldehyd beobachtet.

*Aldehyd und Alkalien.**Aldehydharz.*

Produkt der Zersetzung des wässerigen Aldehyds mit kaustischen Alkalien. — Entsteht ebenfalls beim Aussetzen einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol an die Luft; bei der Einwirkung der Elektrizität auf kalihaltigen Alkohol. Die Zersetzung, welche der Aldehyd bei der Bildung dieses Körpers erleidet, ist noch unerforscht; man weifs nur, dafs es nicht das einzige Zersetzungsprodukt ist. Erwärmt man Kalkhydrat oder Kalihydrat mit einem Gemisch von 4 Th. Wasser und 1 Th. Aldehyd in einem Destillirapparate, so geht eine in hohem Grade durchdringend geistig riechende, die Augen heftig schmerzende, brennbare Flüssigkeit über, welche mit Wasser mischbar ist. Auf der alkalischen Flüssigkeit in der Retorte schwimmt eine weiche, gelbe oder gelbbraune Masse, welche leichtlöslich in Alkohol und verdünnter Kalilauge ist, und daraus, nach dem Abdampfen oder nach Sättigung mit einer Säure, wieder erhalten werden kann. Es scheint bei Luftzutritt eine fortschreitende Veränderung zu erfahren; wird es trocken und in Pulverform auf 100° erwärmt, so bemerkt man stets einen seifenartigen, widrigen Geruch, und zuweilen ist es der Fall, dafs es sich von selbst entzündet.

Elaldehyd.

Ein Produkt der Umsetzung der Elemente des Aldehyds. — Entdeckt von Fehling. — Läßt man reinen, wasserfreien Aldehyd bei einer Temperatur von 0° eine Zeitlang stehen, so verliert es nach und nach seine Mischbarkeit mit Wasser und verwandelt sich in lange, durchsichtige, eisartige Nadeln, welche eine zusammenhängende Masse bilden. Bei +2° verwandeln sie sich in eine durchsichtige Flüssigkeit, welche ätherartig und leichter als Wasser ist, von ähnlichem, wiewohl schwächerem, Geruch wie Aldehyd; sie siedet bei 94°, der Dampf ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Mit Kalihydrat erwärmt wird es nicht braun und besitzt keine Wirkung auf Silberoxid; es vereinigt sich nicht mit Ammoniak, durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte braun gefärbt, in der Wärme geschwärzt. Besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie Aldehyd dem Gewichte, aber eine sehr verschiedene dem Volumen seiner Elemente nach.

1 Vol. Aldehyddampf enthält

1 Vol. Kohlenstoff

2 - Wasserstoff

1/2 - Sauerstoff

1 Vol. Elaldehyddampf enthält

3 Vol. Kohlenstoff

6 - Wasserstoff

1 1/2 - Sauerstoff.

Die Elemente von 3 Vol. Aldehyddampf haben sich mithin bei seiner Bildung auf 1 Vol. verdichtet.

Metaldehyd.

Produkt der Umsetzung der Elemente des Aldehyds. — Entdeckt von J. L. — Ueberläßt man reinen Aldehyd in einem verschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so sieht man lange feine Nadeln oder weisse, durchsichtige, farblose Säulen darin entstehen, die bis zu einem gewissen Zeitpunkte an Größe zunehmen. Die Bildung dieser Kristalle scheint befördert zu werden, wenn Materien mit unebner Ober-

fläche, Stücke von Chlorcalcium in dem Aldehyd liegen. Zuweilen sieht man diese Kristalle nach längerer Zeit in der Flüssigkeit wieder verschwinden, ohne dafs man im Stande ist, sie in Auflösung nachzuweisen. Das Elaldehyd kristallisirt in 4seitigen harten Prismen, welche sich leicht zu Pulver zerreiben lassen und bei 120° verdampfen, ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf verdichtet sich in der Luft zu feinen, schneeähnlichen, leichten Flocken. Sie sind in Wasser unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und daraus kristallisirbar. Die Zusammensetzung derselben ist die nemliche, wie die des Aldehyds (*Fehling*). Die Bestimmung des Volumenverhältnisses seiner Elemente wird auch bei diesem Körper eine wesentlich von der des Aldehyds verschiedene Constitution feststellen.

Der grofsen Neigung wegen, welche der Aldehyd besitzt, sich in Körper von andern Eigenschaften umzuwandeln, ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, dafs durch seine Zersetzung mit Chlor manichfaltige und neue Produkte entstehen, die mit denen, welche aus Alkohol direct gebildet werden, wenig Aehnlichkeit besitzen. Versuche, die man anstellte, aus Aldehyd und Chlor Chloral zu erzeugen, lieferten zuweilen eine chlorhaltige Flüssigkeit, die mit Schwefelsäure in Berührung fest und weifs wurde und den Geruch des unlöslichen Chlorals besafs, allein in andern bekam man von Chloral in ihrem Verhalten verschiedene Materien. Die eigenthümliche Umsetzung aber, die das Chloral für sich, ohne Zutritt einer andern Materie erleidet, nähert sein chemisches Verhalten zu sehr dem des Aldehyds, als dafs man an einem Zusammenhange in der Constitution beider zweifeln könnte.

Acetylige Säure. Aldehydsäure.

Formel der wasserhaltigen Säure: $C_4H_6O_2 + aq.$

Mit diesen Namen hat man die Säure bezeichnet, welche bei Erwärmung von wässerigem Aldehyd mit Silberoxid entsteht, und welche, mit Silberoxid verbunden, in der wässerigen Flüssigkeit bleibt. Leitet man durch die Auflösung dieses Salzes Schwefelwasserstoffsäure, so wird das Silber als Schwefelsilber abgeschieden, und man erhält die Säure rein, wiewohl mit vielem Wasser verdünnt. Sie röthet in diesem Zustande das Lackmuspapier und besitzt einen sauren stechenden Geschmack; neutralisirt die Alkalien und Metalloxide, allein es gelingt nicht, ihre Salze im Zustande der Reinheit darzustellen; beim Abdampfen der Salze mit alkalischen Basen in der Wärme färbt sich ihre Auflösung dunkelbraun, indem sich die Säure in Essigsäure und in einen dem Aldehydharz ähnlichen Körper zersetzt. Unter der Luftpumpe abgedampft erhält man sie von gelber Farbe; ihre charakteristische Eigenschaft ist, mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte, unter Entwicklung eines die Augen stark angreifenden Geruches, geschwärzt zu werden. Wird eine Auflösung von aldehydsaurem Baryt mit salpetersaurem Silber- oder Quecksilber-Oxid vermischt und erwärmt, so scheidet sich metallisches Silber oder Quecksilber ab, ohne dafs ein Aufbrausen bemerkbar ist, und man findet alsdann reinen essigsuren Baryt in der Auflösung. Ueber die Zusammensetzung dieser Säure läfst das folgende Verhalten keinen Zweifel zu.

Aldehyd giebt, mit Silberoxid erwärmt, ein lösliches Silbersalz, unter Reduction von einem Theil des Silberoxids; ohne sich einem Irrthum auszusetzen, kann man voraussetzen, dafs das hier entstehende Salz ein Atom Silberoxid enthält. Wird die Auflösung dieses Silbersalzes mit soviel Barytwasser vermischt, dafs das Silberoxid vollständig gefällt wird, und erhitzt man dieses Silberoxid in der Auflösung, welche das neu entstandene Barytsalz enthält, so wird es vollständig reducirt, und es entsteht neutraler essigsaurer Baryt. In dem letzteren verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3; aber 1 At. von diesen drei Atomen Sauerstoff war mit Silberoxid, in dem aldehydsauren Salze, vereinigt und von diesem, bei dem Uebergange der Aldehydsäure in Essig-

säure, abgegeben worden. Die Formel $C_4H_6O_3$, drückt die Zusammensetzung der Essigsäure in ihren trocknen Salzen aus, und demzufolge mufs die Aldehydsäure durch $C_4H_6O_2$ dargestellt werden.

Die Aldehydsäure scheint ein Gemengtheil der sog. Lampensäure zu seyn, welche von *Davy* und *Faraday* zuerst beobachtet, von *Daniell* und *O'Connell* näher, wiewohl sehr unvollkommen, untersucht worden ist. Befestigt man nahe über dem Döchte einer Lampe, welche Alkohol oder Aether enthält, einen spiralförmig gewundenen Platindrath von gewisser Feinheit, und erhitzt denselben bis zum Glühen, so fährt der Drath in dem verdunstenden Alkohol oder Aetherdampf, der stets mit einer gewissen Menge Luft sich mischt, zu glühen fort. Man bemerkt, wenn man das Gesicht über diese Glühlampe hält, einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, welcher von einer Materie herrührt, die die Augen schmerzt und zu heftigen Thränen reizt. Wird über dieser Vorrichtung ein Verdichtungsapparat angebracht (ein Helm z. B. mit Ableitungsröhre), so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche ein Gemenge von mehreren Säuren enthält, zu denen namentlich Ameisensäure gehört (*O'Connell*). Die Salze mit alkalischer Basis, welche von *Daniell* mittelst dieser Säure dargestellt wurden, besaßen sehr nahe die Zusammensetzung der essigsäuren, unterschieden sich aber wesentlich davon durch ihr Verhalten gegen Silber und Quecksilbersalze, deren Auflösungen, damit erwärmt, die Metalle regulinisch niederfallen liefsen unter Entwicklung von Kohlensäuregas. Ein Theil des schweren Metalloxyds blieb in der Auflösung als essigsäures Salz zurück. Dieses Verhalten veranlafste *O'Connell*, diese Säure für ein Gemenge von Essigsäure mit Ameisensäure zu erklären. Allein die Auflösungen der alkalischen Salze dieser Säure werden beim Abdampfen dunkelbraun, und die Säure selbst wird, mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, dunkelbraun und dick, beim Erhitzen schwarz; dies sind Eigenschaften, welche weder der Essigsäure noch der Ameisensäure angehören, sondern mit denen der Aldehydsäure übereinstimmen; auch besitzen wohl beide Säuren einen stechenden Geruch, allein sie haben keine Wirkung auf die Augen. *Daniell* hielt die Lampensäure für Essigsäure in Verbindung mit einem harzartigen Körper. Eine nähere Untersuchung der aus Aldehyd und Silberoxyd direct gebildeten Aldehydsäure mufs über ihre Identität mit der Lampensäure entscheiden.

Läfst man gewöhnlichen Salpeteräther, welcher ein Gemenge von Aldehyd mit salpetrigsaurem Aethyloxid ist, in der Lampe ohne Flamme auf eine ähnliche Weise verbrennen, so setzt sich am Platindrath eine hellgelbe, harzähnliche, stickstoffhaltige Materie ab, die in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löslich ist. Die wässerige Auflösung schmeckt bitter, röthet Curcuma und riecht nach Ammoniak, sie reducirt Silber- und Quecksilbersalze.

Acetylsäure. Essigsäure. Symb. \bar{A} .

Formel der wasserhaltigen Säure: $C_4H_6O_3 + aq$.

4 At. Kohlenstoff	=	305,750
6 At. Wasserstoff	=	37,439
3 At. Sauerstoff	=	300,000
<hr/>		
1 At. wasserfreie Säure	=	643,189
1 At. Wasser	=	112,480
<hr/>		
1 At. Essigsäurehydrat	=	755,669

Der rohe Essig ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Die Alchemisten kannten den *Kupferspiritus*. *Stahl* und *Westendorf* lehrten eine reinere und stärkere Essigsäure, durch Zersetzung essigsaurer Salze vermittelst Schwefelsäure, gewinnen; *Löwitz* in Petersburg stellte 1793 zuerst das *Essigsäurehydrat* dar. Aus Wein, Bier und allen der geistigen Gährung fähigen Flüssigkeiten wurde schon in den frühesten Zeiten Essig bereitet; ein Auszug von gemalztem Getreide sowie zuckerige Flüssigkei-

ten liefern ebenfalls Essig. In diesen letzteren Fällen geht die Bildung des Weingeistes (d. h. die geistige Gährung) der weiteren Verwandlung in Essig voraus. Man beobachtete sehr frühzeitig, dafs hierbei die Temperatur der in Essig übergehenden geistigen Flüssigkeit und mit dem Weingeistgehalt derselben der Säuregehalt des Essigs zunahm, und dafs keine Essigbildung statt fand, wenn alle Luft abgeschlossen wurde. Da aber in den gegohrnen Flüssigkeiten, welche den gewöhnlichen Essig liefern, noch andere Materien enthalten sind, die sich bei Gegenwart von Luft ebenfalls verändern, und die Produkte dieser secundären Veränderung gleichzeitig mit denen, welche der Weingeist liefert, auftraten, so machte dieses eine wissenschaftliche Erklärung des wahren Vorgangs unmöglich. Man verglich den Essigbildungsprocefs mit der Gährung des Traubensaftes, mit welchem aber die Umwandlung des Weines in Essig nichts gemein hat, als dafs sie bei Luftzutritt vor sich geht, ohne dafs man sonst etwas hinzubringt. Daher die Bezeichnung *Essiggährung* von dieser Zeit her. Diese Ansichten erhielten eine bestimmtere Richtung durch die merkwürdige Entdeckung von *J. Davy*, welcher gefunden hatte, dafs Platinschwartz in Berührung mit Alkohol, indem er glühend wurde, zur Bildung von Essigsäure Veranlassung gab, und wurde diese Beobachtung in der Hand von *Döbereiner* der Schlüssel zur theoretischen Entwicklung der Verwandlung von Alkohol in Essigsäure. Er zeigte, dafs der Alkohol hierbei Sauerstoff aufnimmt, dafs sich neben Wasser und Essigsäure keine Kohlensäure bildet; aus dem Volumen des von einer gewogenen Quantität Alkohols aufgenommenen Sauerstoffgases bewies er, dafs zu 1 At. Alkohol 4 At. Sauerstoff treten, woraus sich nach der bekannten Zusammensetzung der Essigsäure der Schlufs ergab, dafs sich hierbei 1 At. Essigsäure und 3 At. Wasser bilden müssen, $C_4H_{12}O_2 + 4O = C_4H_6O_3 + 3H_2O$. Die Art, auf welche die 4 Atome Sauerstoff verwendet werden, ist S. 733 auseinandergesetzt. Die Essigbildung auf gewöhnlichem Wege bedarf in Beziehung auf die dabei nothwendige Mitwirkung fremder organischer Materien noch einiger Aufklärung, die sich, wie ausdrücklich hervorgehoben werden mufs, lediglich auf die vortheilhafte Weise erstreckt, wie sie dazu beitragen, um die Absorption des Sauerstoffs durch den Alkohol einzuleiten und zu begünstigen. Der chemische Procefs selbst ist eine Verbrennung in niederer Temperatur, die man bekanntlich, insofern sie organische Materien erfährt, Verwesung nennt.

Reiner oder mit Wasser verdünnter Alkohol säuert sich nemlich an der Luft nicht. In Wein oder Bier oder gegohrnen Flüssigkeiten, welche neben dem Alkohol noch fremde org. Materien enthalten, verschwindet bei Zutritt der Luft in einer angemessenen Temperatur der Alkohol und an seiner Stelle findet sich Essigsäure. Die nemliche Verwandlung erleidet der Alkohol, wenn ihm im verdünnten Zustande gewisse organische Materien, Malzextrakt, Honig, Wein, Weintrestern, Hefe oder schon fertiger Essig zugesetzt werden. Diese Materien nehmen also in gewissem Sinne Antheil an der Essigbildung, insofern sie den Alkohol fähig machen, Sauerstoff aufzunehmen, eine Fähigkeit, die er, wie bemerkt, im reinen Zustande nicht besitzt. Wenn man das Verhalten dieser Materien und alle Erscheinungen ins Auge fafst, so kann man sich über die Rolle, welche sie spielen, nicht täuschen. Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist absolut derselbe Vorgang, wie der Schwefelsäurebildungsprocefs, so wie durch das Stickstoffoxidgas der Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure übertragen wird, auf eine völlig gleiche Weise verhalten sich diese organische Substanzen gegen den Weingeist, sie absorbiren Sauerstoffgas und versetzen es in einen Zustand, wo es fähig wird, von dem Alkohol aufgenommen zu werden. Versuche, welche neuerdings *de Saussure* über das Verhalten gährender Pflanzenstoffe gegen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bekannt gemacht hat, entfernen jeden Zweifel über diese Wirkungsweise. Feuchte Dammerde, angefeuchtete Pflanzenstoffe und Saamen, bei einer gewissen Temperatur mit diesen Gasen in Berührung, veranlassen eine Verschwundung beider, und zwar genau in dem Raumverhältnisse, wo sie Wasser bilden. Bei Abschluß des Wasserstoff-

gases würden lediglich Oxidationsprodukte der organischen Materien selbst entstanden seyn. Denkt man sich das Wasserstoffgas durch Weingeistdampf ersetzt, so hat man alle Bedingungen der Essigbildung. Hobelspäne oder Sägespäne von Holz absorbiren an der Luft im feuchten Zustande mit ausserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoffgas, sie verschwinden nach und nach (verwesend), indem sich Kohlensäure und eine im Wasser lösliche Verbindung bildet; diese Absorbirfähigkeit bleibt die nemliche, wenn das Holz mit verdünntem Weingeist befeuchtet ist, aber in diesem Falle tritt der Sauerstoff an den Alkohol an und es entsteht Essigsäure. Fein zertheiltes Platin verhält sich gegen Sauerstoffgas durchaus auf dieselbe Weise, in seinen Poren wird eine dem Volumen nach ausserordentlich große Menge verdichtet, ohne dafs hierbei eine eigentliche der Oxiden analoge Verbindung entsteht, denn dieser Sauerstoff kann unter der Luftpumpe wieder entfernt werden. In den organischen Materien würde dieser Sauerstoff nach und nach an die Elemente derselben treten, das Platin bleibt in diesem eigenthümlichen Zustande unverändert. Wird nun dieses Platin mit Weingeist befeuchtet, so tritt dieser verdichtete Sauerstoff an den Wasserstoff desselben, es entsteht *Aldehyd*, was bei Ueberschufs von Sauerstoff in *Essigsäure* übergeht. Das Platin fährt fort Sauerstoff anzuziehen und an den Weingeist abzugeben, ohne die geringste Aenderung zu erleiden; die organischen Materien nehmen aber in der höheren Temperatur bei dem Essigbildungsprocefs und durch den Einflufs des Sauerstoffs neue Formen an, es entstehen in der warmen Flüssigkeit, wie in warmen Mineralquellen, eigenthümliche Vegetationen, ähnlich den sog. *Thermalpflanzen*, die sich als sog. *Essigmutter* in großer Menge, in Gestalt gelatinöser weißer Massen, in den Gefäfsen absetzen. Wein und Bier werden an der Luft nur dann sauer, wenn sie Materien enthalten, die fähig sind Sauerstoff anzuziehen. Der klarste junge Wein setzt bei der Aufbewahrung an einem kühlen Orte (in Kellern) noch mehrere Jahre lang sogenannte *Unterhefe* ab, sie wird gebildet durch die Oxidation gewisser stickstoffhaltiger Materien, welche in dem Wein gelöst sind; dieser Wein wird in höherer Temperatur zu Essig, so lange noch die kleinste Spur dieser Sauerstoff absorbirenden Materien darin enthalten ist; völlig abgelagerter Wein verliert aber diese Fähigkeit in dem Grade, als die Menge derselben abnimmt. Dasselbe findet statt bei dem Bier, was bei gewöhnlicher Temperatur in Fässern gegohren, was die sog. *Obergährung* erlitten hat, indem es noch eine reichliche Menge oxidationsfähige stickstoffhaltige Materie enthält. Läßt man aber das Bier bei einer niederen Temperatur, welche die Essigbildung verhindert, in weiten offenen Gefäfsen gähren, eine Gährung, welche 4–6 Wochen dauert, so tritt aller Sauerstoff der Luft an diese stickstoffhaltige Substanz, sie scheidet sich in unauflöflichem Zustande auf dem Boden der Gefäfsen ab, hat dieses Bier seine Fähigkeit verloren, bei gewöhnlicher Temperatur sauer zu werden (*baierisches Bier*). Alle frische Pflanzenstoffe, oder Pflanzentheile, frische fleischige Früchte verhalten sich gegen den Sauerstoff der Luft wie das feinertheilte Platin, bei Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol veranlassen und unterhalten sie die Säuerung d. h. die Oxidation des Weingeistes.

Man hat die Wirkung dieser organischen Materien bei dem Essigbildungsprocefs dem Einflufs einer eigenthümlichen Kraft, welche man *katalytische Kraft* genannt hat, zuschreiben wollen, welche Kraft, durch den blofsen Kontakt mit gewissen Materien hervorgerufen, chemische Zersetzungen und Verbindungen bedingt, ohne dafs diese Materien nun, wie bei andern chemischen Processen, directen Antheil daran nehmen; allein es kann keine Frage seyn, dafs man die Schwefelsäurebildung ebenfalls zu den sog. katalytischen Processen gerechnet haben würde, wenn nicht zufällig die Färbung des Stickstoffoxidgases bei Gegenwart von Sauerstoff und die Entfärbung der entstandenen salpetrigen Säure durch Schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser, die wahre Rolle, die dieses Gas in der That übernimmt, entschleierte hätte.

Das Vorhergehende wird das Verfahren bei der gewöhnlichen Essigfabrikation verständlich machen.

Im Kleinen liefern 100 Th. Wasser, 13 Th. Branntwein, 4 Th. Honig und 1 Th. Weinstein, oder 120 Th. Wasser, 12 Th. Branntwein, 3 Th. brauner Zucker, 1 Th. Weinstein und $\frac{1}{2}$ Th. Sauerteig, an einem warmen Orte stehend, nach einigen Wochen einen starken und angenehmen Essig.

§. 107. Im Großen wendet man einen Auszug von gemalztem Getreide an, welches man der geistigen Gährung unterworfen, in offenen Gefäßen mit etwas Zusatz von Sauerteig gewöhnlich in geheizten Zimmern, sog. Essigstuben, bis zur vollendeten Essigbildung stehen läßt.

In Weinländern wird hierzu Wein angewendet, welcher einen gewissen Grad von Säure beim Aufbewahren bekommen hat; er wird mit etwas Essig vermischt, in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weintrestern (*grappes des raisins*) angefüllt sind, stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wird die Flüssigkeit an dem unteren Theile des Gefäßes abgelassen, wodurch Luft an die Stelle derselben tritt; die von der alkoholhaltigen Flüssigkeit durchdrungenen Trestern erwärmen sich unter Absorption des Sauerstoffs dieser Luft, und bei abwechselndem Aufgießen und Ablassen geht die Essigbildung sehr schnell vor sich. Durch Zusatz von mehr oder weniger Branntwein wird, wie oben erwähnt, der Essig nach Belieben verstärkt.

Durch Beachtung aller zur Oxidation des Alkohols günstigen Bedingungen, nemlich angemessene Temperatur, ungehinderter Zutritt der Luft und möglichst große Oberfläche der Flüssigkeit, kann die Zeit, in welcher die Essigbildung vor sich geht, ausnehmend verkürzt werden. Die sog. *Schnellessigfabrikation* ist auf die Einhaltung dieser von der Wissenschaft vorgeschriebenen Erfordernisse gebaut.

Die erste Bekanntmachung dieses Verfahrens rührt von *Wagenmann* und *Schützenbach* her. Man bedient sich dazu eines Gemenges von 1 Th. Branntwein (von 80 p. c. Alkoholgehalt) und 4—6 Th. Wasser, dem man im Anfang etwas ($\frac{1}{1000}$) Sauerteig oder Weinessig, oder Honig, Malzauszug, Syrup zusetzt. Man bedient sich zur Säuerung dieses Gemisches eines Apparates, der aus einem hohen cylindrischen Fasse besteht, welches oben und unten mit Löchern versehen ist, um der Luft Durchgang zu verstatten. In dieses Fass werden Hobelspäne von Weißbuchenholz mächtig fest eingetreten, welche man mit starkem Essig getränkt hat. Die zu säuernde Flüssigkeit wird tropfenweise durch diese Hobelspäne fließen gelassen, wodurch ihre Oberfläche bis ins Unendliche vermehrt wird. Die Flüssigkeit wird beim ersten Aufgießen bis zu 24—28° erwärmt, sehr schnell steigt die Temperatur von selbst im Innern des Fasses bis auf 38—40°, bei welcher Temperatur sie stehen bleibt, wenn die Operation fortgesetzt und im guten Gange erhalten wird. Wenn die Flüssigkeit zweibis dreimal durch die Späne gelaufen ist, so ist aller darin enthaltene Alkohol in Essigsäure verwandelt, was in 24—36 Stunden geschieht. Es ist klar, daß alle weingeisthaltigen Flüssigkeiten, namentlich Trauben- und Obstweine, sich zur Säuerung in diesem Apparate eignen.

Ist nur soviel Sauerstoff in der Luft, welche durch das Fass hindurchstreicht, als der Alkohol nöthig hat, um zu *Aldehyd* zu werden, — nicht genug also um den Aldehyd in *Essigsäure* zu verwandeln, — so entweicht

der Aldehyd in der entsauerstofften Luft, man erleidet einen entsprechenden Verlust an Essigsäure. Wenn man eine gewisse Quantität des Essigs destillirt und das Destillat mit Aetzkali erhitzt, so zeigt die entstehende braune Färbung die Gegenwart des Aldehyds an. Es ist zweckmäßig, die aus den Essigbildern entweichende Luft durch aufgesetzte Holzzöhrnen ausserhalb des Lokals zu leiten. Zusatz von aromatischen gewürzhaften Stoffen, flüchtigen Oelen, so wie die kleinste Spur von Holzessig, verhindert die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure.

Ein guter Essig zum Haus- und Arzneigebrauche muſs für 1 Unze 30 bis 32 Gran trocknes kohlen-saures Kali sättigen; er enthält in diesem Falle nahe 5 p. c. wasserfreie Essigsäure, das spec. Gewicht desselben wechselt von 1,01 — 1,03.

Enthält der Essig fremde organische Materien in Auflösung, so veranlassen diese eine fortschreitende Zersetzung der Essigsäure; indem sie nach und nach verschwindet, finden sich an ihrer Stelle schleimige, gallertartige Materien, oder weisse rahmartige Flocken und Häute. Sehr oft entsteht in dem Essig entweder bei seiner Darstellung oder bei seiner Aufbewahrung eine unendliche Menge von Thieren, sog. Essigaalen, die man mit bloſsen Augen erkennen kann; ihre Erzeugung soll sich verhindern lassen, wenn die Oeffnungen, durch welche Luft zu der in Essig übergehenden Flüssigkeit tritt, mit feinem Mousselin überzogen wird. Durch Erhitzen zum Sieden werden diese Thiere getödtet.

Verfälschung des Essigs mit Mineralsäuren, namentlich mit Schwefelsäure und Salzsäure, entdeckt man mit Barytsalzen oder salpetersaurem Silberoxid. Es ist zu beachten, daſs die meisten Essigsorten geringe Mengen von schwefelsauren Salzen enthalten. Weinessig enthält Weinstein; der mit Silber- und Barytsalzen ebenfalls weisse Niederschläge giebt, aber die letztern lösen sich in Salpetersäure. Eine Auflösung von Brechweinstein trübt sich mit jedem Essig, welcher Mineralsäuren enthält (*Kühne*). Enthält er scharfe Pflanzenstoffe, *Capsicum annuum*, *Daphne Mezereum*, *Rad. pyrethri*, so werden diese Beimischungen bemerkbar, sobald der Essig mit einem Alkali, am besten mit kohlen-saurem Kalk, gesättigt worden ist.

§. 108. Der angenehme, erquickende Geruch der meisten Essigarten rührt von Essigäther her. Man unterscheidet *Weinessig* (rothen und weissen), *Bier-* und *Malzessig*; sie enthalten neben Essigsäure alle in dem Wein und Malzauszug enthaltenen aufgelösten fremden Materien. Durch Destillation erhält man daraus eine reinere, von allen nicht flüchtigen Gemengtheilen befreite, obwohl an Säuregehalt geringere, Essigsäure, *destillirten Essig*. Zusatz von gepulverter Holzkohle verhindert das Brandigwerden. Er ist wasserhell, unveränderlich beim Aufbewahren. Der saure extractartige Rückstand (*Sapo aceti*) giebt bei einer zweiten Destillation einen schwächeren destillirten Essig. Ein sehr wasserhaltiger Essig kann durch Gefrieren, obwohl mit bedeutendem Verlust, verstärkt werden. Der aus Branntwein und Wasser in der Schnelllessigfabrikation dargestellte Essig kann in seiner Reinheit dem destillirten gleichgestellt werden. Durch trockne Destillation des Holzes erhält man den *Holzessig*, die rohe *Holz-säure* (*Acidum pyrolignosum crudum*). Im Groſsen kann man ihn durch schickliche Vorrichtungen bei Holzbrennereien in Meilern oder Oefen erhalten. Die Säure wird mechanisch von Theer und Oel geschieden. Es ist eine dunkelbraune Flüssigkeit von brenzlichem sauren Geruch und Geschmack. Durch Rectifikation derselben in gläsernen

Destillirapparaten bis auf $\frac{1}{4}$ Rückstand erhält man daraus die *rectificirte Holzessigsäure* (*Acidum pyro-lignosum rectificatum*). Diese ist eine mehr dünnflüssige, heller gelbbraune, durchsichtige Flüssigkeit, welche der vorhergehenden ähnlich, jedoch minder widerlich empyreumatisch riecht und schmeckt. Beide Flüssigkeiten bestehen hauptsächlich aus Essigsäure und Wasser; der Gehalt an ersterer ist beträchtlicher als in rohem Essig. Ausserdem enthalten sie sogenanntes brenzlich-ätherisches Oel, d. i. ein Gemisch von Paraffin und Eupion, wohl auch Naphthalin; ferner sogenanntes Brandharz und Brandextract (*Berzelius*); desgleichen brenzlichen Holzessiggeist, Holzgeist und Kreosot, welchen Theilen sie ihre Farbe, den besondern Geruch und Geschmack und eigene medicinische Kräfte verdanken. Der Holzessig wirkt giftig, besonders der unrectificirte.

Reine Essigsäure. Essigsäurehydrat.

Zusammensetzung und Formel siehe oben.

Nur in Verbindung mit Wasser bekannt.

§. 109. *Darstellung*: Aus trocknen essigsäuren Salzen durch Destillation mit Schwefelsäurehydrat. Im Grofsen: 1) 3 Th. vollkommen ausgetrocknetes, fein pulverisirtes, essigsäures Natron bringt man in eine Retorte von doppeltem Rauminhalt, und setzt 9,7 Th. Schwefelsäurehydrat, welches man vorher durch Aufkochen von Wasser und aller salpetrigen Säure gereinigt und bis zu 50° erkalten gelassen hat, hinzu. Durch die heftige Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des essigsäuren Salzes destillirt $\frac{1}{8}$ der Essigsäure von selbst über, man destillirt bei gelinder Wärme bis der Rückstand vollkommen flüssig geworden ist. Das zuerst von selbst übergehende Destillat ist schwächer als das später kommende; das ganze Destillat wird zur Befreiung von etwas Schwefelsäure und übergespitztem schwefelsaurem Natron einer Rectifikation unterworfen. Man erhält im Ganzen 2 Th. concentrirte Säure von 20 p. c. Wassergehalt. Die letzten zwei Drittel des Rectifikats werden besonders aufgefangen und in einem verschließbaren Gefäfsse einer Temperatur von 4—5° über 0° ausgesetzt; hierbei kristallisirt das Essigsäurehydrat, die mehr wasserhaltige bleibt flüssig und wird von den Kristallen abgegossen. Durch eine neue Schmelzung der Kristalle für sich und eine zweite Kristallisation erhält man das reine *Essigsäurehydrat, Eisessig*.

2) Oder man unterwirft 3 Th. vollkommen trocknes essigsäures Bleioxid mit 0,8 Schwefelsäurehydrat der Destillation und verfährt wie angegeben. Früher erhielt man die reine Säure weniger vortheilhaft und verunreinigt durch Essiggeist (*Aceton*), durch trockne Destillation des getrockneten, kristallisirten essigsäuren Kupferoxids (*Kupferspiritus*). Ein Ge-

halt von schwefliger Säure wird vor der Rectifikation durch Zusatz von etwas braunem Bleihyperoxid (Braunstein ist hierzu weniger tauglich) entfernt. Bei Digestion mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron giebt eine Essigsäure, welche 20 p. c. Wasser enthält, einen Theil desselben an das Salz ab; davon abgegossen und rectificirt liefert sie eine gröfsere Menge Essigsäurehydrat.

§. 110. *Eigenschaften*: Kristallisirt unter 17° C. in wasserhellen, breiten, glänzenden, durchsichtigen Blättern und Tafeln; schmelzbar über 17° C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit von 1,063 spec. Gewicht und durchdringendem, eigenthümlichem Geruch; von höchst beifsendem Geschmack; zieht auf der Haut weifse Blasen; die flüssige Säure siedet bei 120°, raucht schwach an feuchter Luft und zieht Wasser daraus an; mischbar in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, sowie vielen ätherischen Oelen; löst Kampher und verschiedene Harze auf. Der Dampf der erhitzten Essigsäure läfst sich entzünden, verbrennt mit blafsblauer Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Concentrirte Schwefelsäure mischt sich damit, die Mischung bräunt und schwärzt sich beim Erhitzen, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure ist ohne bemerkbare Einwirkung, durch Ueberjodsäure zerlegt sie sich in Ameisensäure, Iodsäure und freies Iod. In der Kälte und im Dunkeln wird sie durch Chlor nicht zerlegt; bei Einwirkung des Sonnenlichts wird ihr Wasserstoff, in der Form von Salzsäure, abgeschieden und ersetzt durch ein Aequivalent von Chlor (*Chloracetylsäure*). In Dampfgestalt durch eine schwach glühende Röhre getrieben, zerlegt sie sich in Kohlensäure und Aceton, in hoher Temperatur zerlegt sich das Aceton in brennbare Gasarten, unter Absatz von Kohle.

Essigsäurehydrat und Wasser.

§. 111. Beim Vermischen von Essigsäurehydrat mit einem gewissen Verhältnifs Wasser ist das Volumen der Mischung kleiner als das der Bestandtheile zusammen, und das spec. Gewicht gröfser als wie das des Hydrats der Säure für sich. Ein mit seinem gleichen Gewichte Wassers vermisches Essigsäurehydrat besitzt dasselbe spec. Gewicht wie die reinste Säure. Eine Mischung von 77,2 Hydrat und 22,8 Wasser besitzt das höchste spec. Gewicht = 1,079, sie siedet bei 104°. Diese Säure enthält genau 3 Atome Wasser auf 1 At. wasserfreie Säure. Die zu medicinischen und andern Zwecken angewendete, mehr wasserhaltige, Essigsäure wird stets aus essigsauren Salzen durch Destillation mit, mehr oder weniger verdünnter, Schwefelsäure gewonnen. Die unter dem Namen *concentrirter Essig* im Handel vorkommende Säure gewinnt man aus dem, aus Holzessig dargestellten, *essigsauren Natron*. 10 Theile kristallisirtes Salz destillirt man mit 6 Th. Schwefelsäurehydrat, in kupfernen oder eisernen Gefäfsen mit aufgesetztem Helm von Steinzeug oder Glas. Die erhaltene

Säure wird rectificirt und das erstere schwächere Destillat für sich aufgefangen. Man erhält eine Säure von 1.035 spec. Gewicht, wovon 2 Theile 1 Theil kohlenensaures Kali sättigen.

Bei allen andern Säuren nimmt, in Mischungen derselben mit Wasser, das specifische Gewicht mit der Menge des zugesetzten Wassers ab; bei der Essigsäure nimmt es bis zu einem gewissen Punkte zu, woher es kommt, daß eine Säure von einem höheren specifischen Gewichte weniger Alkali neutralisirt, als die stärkste Essigsäure. Man schrieb früher diese ungewöhnliche Erscheinung einer veränderten Zusammensetzung zu, und da man damals die Ameisensäure nur unvollkommen kannte und für eine Art Essigsäure hielt, so schreibt sich hierher die Annahme einer *essigen Säure*. *Dumas* macht übrigens auf bestimmte Unterschiede in dem Verhalten der im Handel vorkommenden Sorten von Essigsäure aufmerksam. Das reine Hydrat der Essigsäure löst nemlich Quecksilberoxid ohne Veränderung auf und verbindet sich damit; manche andre Essigsorten, mit dem nämlichen Oxid zusammengebracht, bilden hingegen nur essigsäures Quecksilberoxidul, ohne daß man einsieht, wohin die Hälfte des Sauerstoffs, den das Oxid abgab um zu Oxidul zu werden, hingekommen ist. Dieses Verhalten scheint offenbar auf einen Gehalt von fremden Materien in den gewöhnlichen Sorten von concentrirtem Essig hinzuweisen.

Prüfung auf ihre Reinheit. Das reine Essigsäurehydrat muß wasserhell, leicht kristallisirbar und entzündlich seyn. Sie darf nicht brenzlich oder nach schwefeliger Säure riechen, mit Wasser verdünnt weder mit Barytsalzen noch mit Silbersalzen einen Niederschlag geben. Salpetersäure entdeckt man darin, wenn die Säure mit etwas Indiglösung versetzt und gekocht, die blaue Farbe der letzteren in Gelb verwandelt.

Anwendung. Der Eisessig wird gewöhnlich als Riechmittel bei Ohnmachten, der destillirte und gemeine Essig wird in der Pharmacie zur Darstellung vieler Arzneimittel angewendet; der rohe Holzessig ist seines Gehaltes an Kreosot und anderer empyreumatischen Stoffe wegen als äusserliches Mittel gegen böartige hartnäckige Geschwüre und Wunden sehr geschätzt; dient ferner zum Conserviren des Fleisches und leicht verderblicher animalischer Stoffe.

Essigsäure und Basen.

§. 112. Die Essigsäure bildet mit dem *Ammoniak* und den *Metalloxiden* lösliche Salze, mit Ausnahme einiger ihrer Verbindungen mit *Molybdän-* und *Wolfram-Oxid*, welche unlöslich sind; das *Silberoxid-* und *Quecksilberoxid-Salz* sind schwerlöslich.

Der Sauerstoff der Base verhält sich in den *neutralen Salzen* zu dem der Säure wie 1:3. Sie bildet *basische Salze* mit anderthalb und dreimal so viel Basis, wie in den neutralen. Alle essigsäuren Salze werden durch die Hitze zerstört. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden liefern bei der trocknen Destillation im Rückstand kohlenensaure Salze, während *Aceton* (Essiggeist) mit dem Kristallwasser der Salze überdestillirt. Da die wasserfreie Essigsäure ihren Elementen nach die Bestandtheile von 1 At. Aceton und 1 At. Kohlensäure enthält, so erklärt sich diese Zersetzung leicht. Das Aceton ist meistens mehr oder weniger mit einem brenzlichen Oele verunreinigt, dessen Ursprung auf seiner eignen Zersetzung in der mehr oder weniger hohen Temperatur beruht. Die andern essigsäuren Salze ge-

ben unter denselben Umständen ein Gemenge von Essigsäure, Kohlensäure und Aceton, während entweder Metalloxide oder regulinische Metalle zurückbleiben.

Die Auflösung der essigsäuren Alkalien erleiden für sich, namentlich bei Ueberschufs von Alkaligehalt, im verdünnten Zustande eine eigenthümliche Art von Zersetzung, die Base findet sich nemlich mit Kohlensäure verbunden und es erzeugen sich in der Flüssigkeit schleimige gelatinöse Materien oder Vegetationen.

Beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie den eigenthümlichen Geruch der Essigsäure. Man erkennt auf die zuverlässigste Weise die Gegenwart der Essigsäure oder eines essigsäuren Salzes, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Destillat mit Bleioxid in der Kälte digerirt. Das Bleioxid löst sich auf und beim Vorhandenseyn von Essigsäure reagirt die Auflösung alkalisch. Essigsäure Salze mit alkalischer Basis lassen sich mit Eisen, Chromoxid und Zinnoxidsalzen ohne Veränderung mischen, werden aber diese Mischungen zum Sieden erhitzt, so schlägt sich in der heißen Flüssigkeit alles Eisenoxid, Zinnoxid, Chromoxid als basisches Salz vollständig nieder. Läßt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so löst er sich nach dem Erkalten wieder auf.

Essigsäures Aethyloxid, Essigäther, Essignaphtha (Aether aceticus, Naphtha acetica).

Formel: $C_4 H_6 O_3 + C_4 H_{10} O$ oder \bar{A} , Ae O.

1 At. Essigsäure = 643,189

1 At. Aethyloxid = 468,146

1 At. Essigäther = 1111,335

Die Bereitung des Essigäthers lehrte zuerst *Lauragais* 1759. *Scheele* erklärte 1782, daß die Bildung des Essigäthers ohne Anwendung einer Mineralsäure (vorzüglich Schwefelsäure) nicht gelinge, dieses bestätigte 1805 *Bucholz*, 1806 *Schulze* und *Lichtenberg*. (Durch wiederholte Destillation einer Mischung von Essigsäure und Weingeist bildet sich jedoch nach und nach etwas Aether, aber immer sehr wenig, während eine Spur von Schwefelsäure die Essigätherbildung auffallend befördert.) *Dumas* und *Boullay* stellten 1827 viele Versuche über diese und die vorhergehenden Aetherarten zur Ausmittelung ihrer Bestandtheile an (*Journal de pharm. Mars* 1828, und *Magazin für Pharm.* Bd. 22. S. 33.)

§. 113. *Darstellung.* 10 Th. wasserfreies essigsäures Bleioxid, $4\frac{1}{2}$ Th. Alkohol und 6 Th. Schwefelsäurehydrat, oder 10 Th. kristallisirtes essigsäures Natron, 15 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. Weingeist von 80—85 p. c. werden der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in eine tubulirte Retorte gebracht, so lange Kalkhydrat zugesetzt, als noch saure Reaction bemerkbar ist, so dann ein gleiches Volumen Chlorcalcium hinzugefügt und nach einigen Stunden im Wasserbade rectificirt. Man erhält ein dem Weingeist gleiches Gewicht reinen Essigäther. Die letzten Spuren eines etwaigen Alkoholgehaltes entfernt man durch eine neue Di-

gestion mit Chlorcalcium; nachdem man ihn davon abgegossen hat, rectificirt man ihn zum zweitenmal. Die Schwefelsäure wird mit dem Alkohol gemischt und nach dem Erkalten auf das feingepulverte Salz in der Retorte gegossen; man giebt im Anfang wenig, zuletzt ziemlich starkes Feuer; es muß für eine möglichst gute Abkühlung Sorge getragen werden; beigemischter Aether geht im Anfang der Rectifikation über.

Früher wurde der Essigäther durch Destillation von concentrirter Essigsäure mit Alkohol, wiewohl wenig vortheilhaft, dargestellt; kann auch erhalten werden, wenn 6 Th. trocknes schwefelsaures Aethyloxidkali oder ein anderes dieser Doppelsalze mit starker Essigsäure im Wasserbade destillirt wird. Bildet sich überall, wo Alkohol der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wird, oder wenn Essigsäure in dem Moment, wo sie aus einer andern Verbindung frei wird, in Berührung mit Alkohol kommt, bei der Zersetzung von essigsauerm Kali in Alkohol durch Kohlensäure, bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Weingeist.

Erklärung. Saures schwefelsaures Aethyloxid zerlegt sich mit essigsauerm Natron oder Bleioxid in saures schwefelsaures Natron, oder schwefelsaures Bleioxid und essigsäures Aethyloxid.

§. 114. *Eigenschaften.* Farblose, brennbare, leicht entzündliche, mit gelber Flamme brennende Flüssigkeit von höchst angenehmen, eigenthümlich erfrischenden Geruch, siedet bei 74° , von 0,89 spec. Gew. bei 15° , ohne Reaction auf Pflanzenfarben, läßt sich in reinem Zustande unverändert aufbewahren, bei Wasser- oder Weingeistgehalt wird er mit der Zeit sauer; löst sich in 7 Th. Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß. (Mit Chlorcalcium anhaltend geschüttelt löst er eine gewisse Quantität davon auf und erstarrt damit zu einem weißen kristallinischen Brei, aus welchem bei Zusatz von Wasser der Aether wieder abgeschieden wird.) Besonders leicht zerlegbar durch Alkalien. Mit Vitriolöl erhitzt zerfällt er in Aether und Essigsäure; Salzsäure bildet damit leichten Salzäther, und Salpetersäure Salpeteräther, unter Freiwerden der Essigsäure, *Dustos.* — 1 Theil Essigäther und 3 Theile Weingeist bilden den *essigätherhaltigen Weingeist*, versüßten Essiggeist (*Spiritus acético-aethereus*, *Liquor anodinus vegetabilis*). Er löst ferner die ätherischen Oele, viele Harze u. s. w., überhaupt in der Regel dieselben Substanzen, welche auch Aether löst. Mit 2 Theilen Weingeist und 9 Theilen essigsauerm Eisenoxid vermischt, ist es die *Tinctura Ferri acetici aetherea*.

Seine *Reinheit* erhellt aus den angegebenen Eigenschaften. Er muß den reinen, angenehm ätherischen Geruch und Geschmack, so wie das angezeigte specifische Gewicht haben. Darf sich nicht in einem größern Verhältniß als wie 1—7 mit Wasser verbinden; muß sich leicht und vollständig verflüchtigen. Darf Lackmus nicht röthen und durch Hydrothionsäure nicht gefärbt werden.

Medicinische Anwendung: Der Essigäther wird wie die vorhergehenden officinellen Aether-Arten innerlich und äusserlich verwendet.

Essigsäure und Ammoniak.

Saures essigsäures Ammoniak. Darstellung: Gleiche Theile essigsäures Kali und Salmiak werden innig gemengt bei möglichst niedriger Temperatur der Destillation unterworfen. Es entwickelt sich im Anfange reines Ammoniakgas, später geht saures Salz in Gestalt einer schweren, dicken, farblosen Flüssigkeit über, die bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. *Eigenschaften:* Strahlige, von nadelförmigen, durchsichtigen, farblosen Kristallen gebildete Masse, reagirt sauer, zerfließt an der Luft, in jedem Verhältniß in Wasser und Alkohol löslich.

Neutrales. Man schmilzt das vorhergehende saure Salz im Wasserbade und leitet durch Aetzkalk getrocknetes Ammoniakgas hinzu, bis das es nach und nach eine feste Beschaffenheit annimmt. Oder man sättigt kristallisirtes und geschmolzenes Essigsäurehydrat mit Ammoniakgas. *Eigenschaften:* Feste weisse Masse, geruchlos, im Wasser und Alkohol sehr löslich, von schwach saurer Reaction, verliert in höherer Temperatur Ammoniakgas und wird zu saurem Salz.

Neutrales flüssiges essigsäures Ammoniak (Liquor ammoniaci acetici)

Formel: $C_4H_6O_3, N_2H_6, H_2O$ oder $\bar{A}, Am + aq.$

Synonyme: Minderer's Geist, im verdünnten Zustande (Spiritus seu Liquor Mindereri, Liquor Acetatis ammoniaci, Acetas Ammoniacae dilutus).

Diese Flüssigkeit beschrieb zuerst *Boerhaave* 1732 und führte sie als Arzneimittel ein; später empfahl *Minderer*, vorzüglich in Schottland, das Mittel, und nachher benannte man es nach seinem Namen.

§. 115. *Darstellung:* Das flüssige essigsäure Ammoniak bereitet man sich am einfachsten, indem 6 Theile wässeriges Aetzammoniak von 0,96 genau mit concentrirtem Essig gesättigt, dann der Mischung so viel Wasser zugesetzt wird, daß das Ganze 24 Theile beträgt. Zur bessern Reinigung schüttelt man die neutrale Flüssigkeit mit etwas frischgeglühter (etwa $\frac{1}{30} \rightarrow \frac{1}{20}$) Kohle und filtrirt. Man setzt zweckmäfsig etwas weniger Wasser zu und wäscht das Filter mit Wasser nach, bis das angegebene Verhältnifs durch ist. Bemerkt man genau, wieviel concentrirter Essig zur Neutralisation nöthig war, so braucht man später nur beide Flüssigkeiten in dem gefundenen Verhältnifs zu mischen. Der Zusatz von Kohle ist nöthig, um den Beigeruch, der vom Salmiakgeist herrührt, zu entfernen. Die neueste preufsische Pharmacopöe von 1829 läfst geradezu ätzenden Salmiakgeist mit concentrirtem Essig sättigen, ohne Wasserzusatz. Nach mehreren neuern Pharmacopöen bereitet man dieses Mittel, indem 3 Theile trocknes einfach kohlen-säures Ammoniak mit concentrirtem Essig vollkommen gesättigt, und der neutralen Flüssigkeit so viel Wasser zugesetzt wird, bis das Ganze 24 Th. beträgt. Dabei ist zu bemerken, daß man reines, selbstbereitetes, kohlen-säures Ammoniak anwende; denn das käufliche ist, wie S. 327 angeführt wurde, öfters ungleich an Ammoniakgehalt und zuweilen bleihaltig. Man erhält also ein ungleiches Produkt in der Stärke, und zuweilen ein metallhaltiges. Gleiche Theile dieser stärkern Flüssigkeit und Wasser geben nach mehreren neuen Pharmacopöen das *verdünnte essigsäure Ammoniak* oder den *Spiritus Mindereri*. Ursprünglich bereitete man den *Spiritus Mindereri* durch Sättigen von destillirtem, auch rohem (Wein-) Essig, mit trockenem oder flüssigem kohlen-säuren Ammoniak, und nach *Bucholz* verhält sich die Stärke des nach der frühern preussischen Pharmacopöe bereiteten essigsäuren Ammoniaks zu diesem ursprünglichen wie 6 zu 1! — Bei einem so häufig angewendeten Mittel ist es wirklich nothwendig, daß mehr Uebereinstimmung in den Vorschriften wäre, sonst erhält man in jedem kleinen Staate, unter demselben Namen, ein anderes Produkt. — Mit gewöhnlichem destillirtem Essig läfst sich nur schwierig eine neutrale Flüssigkeit erhalten, auch verdirbt sie mit der Zeit. (Nach *Bronner* verdirbt der mit gereinigtem Holzessig bereitete Spir. Mindereri im verdünnten Zustande besonders leicht. Magazin f. Pharmacie Bd. 19. S. 149.)

§. 116. Die *Eigenschaften* des flüssigen essigsäuren Ammoniaks sind: Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwach erwärmendem und etwas stechend salzigem Geschmack (die verdünnte Flüssigkeit schmeckt fade salzig). In der Hitze ist es, unter theilweiser Zersetzung, vollständig flüchtig. Anfangs entweicht Ammoniak, dann *saures essigsäures Ammoniak*, welches beim Verdampfen leicht in Nadeln krystallisirt.

Prüfung auf seine Reinheit: Die Flüssigkeit mufs wasserhell und neutral seyn (darf weder Lakmus- noch Rhabarber-Papier ändern). Concentrirte Schwefelsäure mufs Essigsäure, Kali oder Kalk mufs Ammoniak entwickeln. Hydrothionsäure darf keine Farbe veranlassen. Essigsäures Silberoxid und Barytsalze dürfen keine Niederschläge veranlassen. Beim Erhitzen mufs es sich leicht und vollständig verflüchtigen. Das specifische Gewicht der concentrirten Flüssigkeit ist 1,04.

Medicinische Anwendung: Wird häufig innerlich in Mixturen gegeben. Darf nicht mit stärkern Mineralsäuren oder mit fixen Alkalien vermischt werden. Desgleichen zerlegen es viele Mittelsalze, welche eine stärkere Säure enthalten, wie schwefel-, salpeter- und salz-saure Erd- und Metall-Salze.

Essigsäures Kali (Kali aceticum).

Formel: $C_4H_6O_3$, KO oder \bar{A} , KO.

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Kali	=	589,920
<hr/>		
1 At. essigsäures Kali	=	1233,109

Synonyme: Geblätterte Weinsteinerde (Acetas kalicus seu Potassae, Lixivae, Terra foliata Tartari, Arcanum Tartari).

Das essigsäure Kali beschrieb zuerst *Raymund Lullius* im 13ten Jahrhundert. Es findet sich in einigen Mineralquellen.

§. 117. Man bereitet das essigsäure Kali durch Sättigung von concentrirter Essigsäure oder destillirtem Essig mit reinem kohlen-säurem Kali und Abdampfen bis zur Trockne, wobei man stets etwas Essigsäure vorwalten läßt. (Wird ohne diese Vorsicht leicht alkalisch und im trocknen Zustande gelb oder von brauner Farbe.) Oder man fällt essigsäures Bleioxid mit etwas überschüssigem kohlen-säurem Kali, trennt den Niederschlag durch Filtriren, sättigt das freie Kali mit reiner Essigsäure und dampft zur Trockne ab, nachdem man sich vorher durch Einleiten von etwas Schwefelwasserstoffgas von der Abwesenheit alles Bleies überzeugt hat.

§. 118. Die *Eigenschaften* des essigsäuren Kali's sind: Es krystallisirt etwas schwierig in verworrenen, langen, dünnen Nadeln und Säulen. Gewöhnlich erhält man es beim gelinden Abdampfen in sehr lockeren, weissen, sich fettig anfühlenden Schuppen. Hat einen erwärmenden, etwas stechend und angenehm süßlich salzigem Geschmack. In der Hitze wird es zerstört (s. §. 112.) An der Luft zerfließt es leicht; ist sehr leicht in Wasser löslich. Eine Auflösung von essigsäurem Kali löst in der Siedhitze eine beträchtliche Menge schwefelsäures Bleioxid

auf und läßt es beim Erkalten nur zum Theil fallen. 1 Theil in 2 2 Th. Wasser gelöst ist das *flüssige essigsäure Kali* (*Liquor Kali acetici, Acetas Potassae seu Kalicus liquidus, Liquor terrae foliatæ tartari*). Löst sich leicht in Weingeist. Eine gesättigte Lösung desselben in Alkohol wird durch Kohlensäure, die man durchleitet, zersetzt, es schlägt sich doppelt kohlenensaures Kali nieder unter Bildung einer reichlichen Menge essigsäuren Aethyloxids. Die wässrige Auflösung absorbiert reichlich Chlorgas und nimmt die bleichenden Eigenschaften der unterchlorigsäuren Salze in hohem Grade an. Das trockne Salz mit arseniger Säure zusammen destillirt liefert Alkarsen. Es findet sich in vielen Pflanzensäften aufgelöst und giebt beim Verbrennen der Pflanzen kohlenensaures Kali.

Prüfung auf seine Reinheit. Es muß schön weiß und vollkommen neutral seyn, leicht in Wasser und Weingeist löslich, mit Säuren übergossen darf die concentrirte Lösung keinen Weinstein bilden. Die Prüfungen auf Salz- und Schwefel-Säure und Metallgehalt sind wie bei essigsäurem Ammoniak.

Medicinische Anwendung. Das essigsäure Kali wird innerlich in Mixturen gegeben. Es darf mit keiner starken Mineral- und Weinsteinsäure, ferner mit keinem Salz vermischt werden, welches eine stärkere Säure als Essigsäure, und eine schwächere Base als Kali enthält. — In Pulver- und Pillen-Form kann es wegen seiner Zerfließlichkeit nicht gegeben werden. — Uebergießt man in einem trockenen verschließbaren Glase 1 Th. mit $\frac{1}{2}$ Vitriolöl, so erhält man das *saure Riechsalz*.

Nach Dr. Thomson erhält man *saures essigsäures Kali*, wenn eine Auflösung von gleichen Aequivalenten essigsäurem Kali und Essigsäure im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdampfen gelassen wird. Es kristallisirt in dünnen, breiten, durchsichtigen Blättern und enthält 6 Atome Kristallwasser.

Essigsäures Natron (*Natrum aceticum*).

Formel: $C_4H_6O_3, NaO + 6aq$ oder $\bar{A}, NaO + 6aq$.

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Natron	=	390,900
<hr/>		
1 At. wasserfr. Salz	=	1034,089
6 At. Wasser	=	674,880
<hr/>		
1 At. krist. Salz	=	1708,969

Synonyme: Kristallisirbare geblätterte Weinsteinerde (*Terra foliata tartari crystallisabilis, Acetas natrius seu Sodae*). Dieses Salz wurde 1767 von Fr. Meyer dargestellt.

§. 119. Man erhält das essigsäure Natron im Kleinen auf ähnliche Weise wie das essigsäure Kali, indem man die verdünnte oder concentrirte Essigsäure mit reinem kohlensaurem Natron sättigt oder Bleizucker mit kohlensaurem Natron fällt. Die reine bleifreie Lösung dampft man zur schwachen Syrupconsistenz ab und läßt langsam erkalten.

Dieses Salz wird im Großen aus rohem Holzeßig dargestellt und dient zur Darstellung der concentrirten und reinen im Handel vorkommenden Essigsäure. — Man verfährt im Allgemeinen auf folgende Weise: Der rohe Holzeßig wird rectificirt und anfänglich mit kohlensaurem Kalk (Kreide), zuletzt

mit Kalkmilch vollkommen neutralisirt. (Auf 1000 Th. Holzessig werden gewöhnlich 125 — 128 Th. Kreide und 2 — 3 Th. gebrannter Kalk verbraucht; gibt beim Abdampfen zur Trockne 190 — 200 Th. trocknes Kalksalz.) Die concentrirte Auflösung wird heifs mit schwefelsaurem Natron versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; es schlägt sich hierbei ein Doppelsalz von Gyps mit schwefelsaurem Natron nieder, während essigsäures Natron in Auflösung bleibt. (Auf 125 Kreide werden gewöhnlich 800 Th. kristallisirtes oder 350 — 360 wasserfreies schwefelsäures Natron verbraucht, auf 1 At. kohlen. Kalk 2 At. schwefelsäures Natron.) Nach dem Erkalten setzt man etwas kohlen-säures Natron hinzu, um den letzten Rest von Kalk zu entfernen, filtrirt und dampft die Lauge in kupfernen oder bleiernen Gefäßen ab; sobald sie ein spec. Gewicht von 1,356 erreicht hat, läßt man sie nach dem Klären in Gefäßen von Thon oder Eisenblech kristallisiren. Mit der Mutterlauge setzt man dieses Verfahren fort, so lange man noch Kristalle erhält. (Anstatt die rohe Essigsäure mit Kalk zu neutralisiren und durch schwefelsäures Natron in essigsäures Natron zu verwandeln, ist es meistens vortheilhafter, sie direct mit roher Sodalaug zu sättigen, oder sich dazu des Schwefelnatriums zu bedienen, was man durch Glühen von Glaubersalz mit Kohle erhält.)

Die gefärbten Kristalle des rohen holzessigsäuren Natrons werden nun zur weiteren Reinigung in einem eisernen Kessel solange geschmolzen, als man noch das Entweichen von brenzlichem Oel bemerkt. Nach Verschwinden alles Rauchs und Geruchs wird der schwarze kohlige Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen und die klare Auflösung zum zweitenmal zur Kristallisation gebracht. Das Salz, von der Beschaffenheit wie man es nun erhält, dient zur Darstellung der gewöhnlich im Handel vorkommenden concentrirten Essigsäure. Soll es zur Gewinnung von ganz reiner Säure benutzt werden, so muß es einer zweiten Schmelzung und Kristallisation unterworfen werden.

§. 120. Die *Eigenschaften* des essigsäuren Natrons sind: Es kristallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen, mit abgestumpften scharfen Seitenkanten und Ecken, gewöhnlich in undeutlich ausgebildeten, langen gestreiften Säulen oder Spießsen (über die Anomalien bei der Kristallisation dieses Salzes s. S. 165); schmeckt angenehm kühlend, salzig. Löst sich in seinem dreifachen Gewicht Wasser von gew. Temperatur, in seinem gleichen Gew. kochendem, in 5 Th. Alkohol, verwittert an trockner Luft, schmilzt in der Wärme zuerst in seinem Kristallwasser unter starkem Aufblähen, bei höherer Temperatur wird das trockne Salz flüssig, verträgt eine schwache Glühhitze ohne Zersetzung. Das wasserfreie geschmolzene Salz zerspringt nach dem Erkalten mit lebhaftem Geräusch nach allen Richtungen. (Bei einem Gehalt von essigsäurem Kali ist es zerfließlich.)

Die Prüfung auf seine Reinheit ist wie bei essigsauerm Kali; es muß luftbeständig seyn, oder in trockener warmer Luft zerfallen, nicht zerfließlich, sonst ist es kalihaltig. — Es wird wie jenes Salz angewendet, kann aber auch, da es nicht zerfließlich ist, in Pulverform gegeben werden. Es müssen dieselben Substanzen wie bei essigsauerm Kali, so wie auch Kalisalze mit schwächerer Säure vermieden werden.

Essigsaurer Baryt (Baryta acetica) Formel: \bar{A} , BaO + aq

wird erhalten durch Zerlegen des Schwefelbaryums oder kohlen-sauren Baryts mit Essigsäure und Kristallisiren der klar filtrirten und bis zum Kristallhäutchen verdampften Lösung; am besten durch freiwilliges Verdunsten an der Luft. Kristallisirt in weissen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen, rhomboidischen, unregelmäßig achtseitigen Säulen u. s. w., von widerlich stechendem Geschmack; reagirt alkalisch; ist in Wasser leichtlöslich, löslicher in kaltem als in heißem, die gesättigte kalte Lösung kristallisirt zum Theil beim Erhitzen, und hellt sich wieder auf beim Erkalten; auch in Weingeist etwas löslich. Wenn es in gesättigter Auflösung unterhalb 15° kristallisirt, so enthalten die Kristalle 3 At. Wasser; sie besitzen die Form des essigsäuren Bleioxids und verwittern. Ueberhalb 15° kristallisirt enthält das Salz nur 1 At. Kristallwasser (6,6 p. c.)

Essigsaurer Strontian. Formel: \bar{A} , SrO + $\frac{1}{2}$ aq.

Darstellung wie beim essigsäuren Baryt. Die Kristalle, welche sich über 15° bilden, enthalten 1 Aeq. Wasser auf 2 At. Salz, das in niedriger Temperatur kristallisirte enthält 4 At. (26 p. c.) Wasser, sie verwittern an der Luft und sind in $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser löslich.

Essigsaurer Kalk (Calcaria acetica) Formel: \bar{A} , CaO

kann auf gleiche Art durch Zerlegung des kohlen-sauren Kalks mit Essigsäure erhalten werden. (Das einfache Hydrat greift aber trockenen kohlen-sauren Kalk nicht an; *Pelouze*.) Er wird im Großen bei der Holz-essigbereitung erhalten. Kristallisirt in seidenglänzenden Säulen und Nadeln, von etwas herbem, bitter salzigem Geschmack; zerfällt bei 80° R. und läßt sein Kristallwasser fahren; phosphorescirt stark, wenn er bis auf 97° R. erhitzt und im Dunkeln gerieben wird. Ist leicht in Wasser löslich; die Lösung efflorescirt leicht beim Verdampfen. — Nicht officinell, dient aber zur Darstellung der reinen Essigsäure und mehrerer essigsaurer Salze, wie essigsäuren Natrons, Bleizuckers u. s. w. aus brenzlicher Essigsäure.

Essigsäure Bittererde. Formel: \bar{A} , MgO.

Leichtlösliches, sehr bitter schmeckendes, schwer kristallisirbares Salz.

Essigsäure Thonerde (Alumina acetica). Formel: $3\bar{A}$, Al₂O₃.

Darstellung: Durch wechselseitige Zersetzung von essigsauerm Baryt mit einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde. *Eigenschaften*: Unkristallisirbares, unter der Luftpumpe zu einer gummiartigen Masse eintrocknendes Salz, sehr löslich in Wasser, von stark zusammenziehendem Geschmack, in mäßiger Wärme wird es zerlegt in Essigsäure und in ein in Wasser unlösliches basisches Thonerdesalz. Die Auflösung kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt werden, sie besitzt aber die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Erwärmen zu trüben unter Absetzung von basischem Salz, wenn derselben eine Menge neutraler Salze von andern, namentlich Mineral-Säuren mit alkalischer Basis zugesetzt werden. Eine concentrirte Auflösung wird beim Erhitzen zu einem weissen gallertartigen Brei, der beim Erkalten völlig wieder verschwindet, indem er sich wie-

der auflöst. Die leichte Zersetzbarkeit in der Wärme und die eben erwähnten Eigenschaften geben diesem Salz in der Färberei eine hohe Wichtigkeit; es dient nemlich als Mittel, um die Zeuge, welche zu den meisten Farbstoffen keine Verwandtschaft besitzen, mit unlöslichem und farblosem Thonerdehydrat zu überziehen, welches durch seine Neigung, sich mit Pigmenten zu verbinden, in hohem Grade ausgezeichnet ist, und das damit überzogene Zeug fähig macht, den Farbstoff aufzunehmen d. h. sich zu färben. Man nennt diese Operation *beitzen*. Die eigentliche in der Färberei dienende Beitze ist essigsäure Thonerde, welche durch wechselseitige Zersetzung von Alaun mit essigsäurem Bleioxid bereitet wird, in dem Verhältniß, dals alles schwefelsäure Kali des Alauns unzersetzt darin vorhanden bleibt (auf 120 Bleizucker 100 Alaun). Man verdickt diese Flüssigkeit mit Gummi, Stärke, Pfeifenerde, und bedruckt damit die Stellen, welche gebeitzt werden sollen. Nach der Hand setzt man das Zeug der Einwirkung einer höheren Temperatur aus, wodurch die Essigsäure ausgetrieben wird, während die damit verbunden gewesene Thonerde oder ein basisches unlösliches Thonerdesalz auf dem Zeuge fest haftet. Wird nach dem Auswaschen das Zeug in eine Farbenflotte getaucht, so nehmen nur die gebeitzten Stellen die Farbe an. Wird das Zeug in verdünnter Beitze zu einer gewissen Temperatur erwärmt, so schlägt sich die Thonerde oder das basische unlösliche Salz auf die Fasern des Zeuges nieder, und aus der warmen Flüssigkeit herausgenommen und abgewaschen kann es nun gefärbt werden.

Essigsäures Manganoxidul. Formel: \bar{A} , MnO.

Darstellung: Entweder direct durch Auflösung von Manganoxidul in Essigsäure oder für die gewöhnlichen Anwendungen in der Färberei durch wechselseitige Zersetzung von essigsäurem Kalk mit schwefelsäurem Manganoxidul, welches letztere als Nebenprodukt bei der Chlorbereitung mit Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein gewonnen wird. Man sättigt die Auflösung des letzteren in der Kälte mit Kreide, wodurch alles Eisenoxid abgeschieden wird, und mischt sie alsdann in concentrirter Lösung mit dem essigsäuren Kalk, wo sich Gyps und essigsäures Manganoxidul bildet, was als Beitzmittel dient, namentlich um auf Zeugen eine braune, solide Farbe hervorzubringen.

Das reine essigsäure Manganoxidul löst sich in 3,5 Wasser und Alkohol und kristallisirt in farblosen, an der Luft unveränderlichen, rhomboidalen Säulen.

Essigsäures Zinkoxid (*Zincum aceticum*).

Formel: \bar{A} , ZnO + 3aq.

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Zinkoxid	=	503,230
<hr/>		
1 At. wasserfreies Salz	=	1146,419
3 At. Wasser	=	337,440
<hr/>		
1 At. krist. Salz	=	1483,859

Die Verbindung war schon *Wenzel* bekannt.

§. 121. Man bereitet das essigsäure Zinkoxid durch Auflösen des Metalls oder Oxids in Essigsäure und Kristallisiren der gesättigten Auflösung.

§. 122. Die *Eigenschaften* des essigsäuren Zinkoxids sind: Es kristallisirt in biegsamen, weissen, glänzenden, schiefen rhombischen und sechsseitigen Blättchen oder Tafeln von talkartigem Ansehen und Perlmutterglanz. Die Lösung hat die Eigenschaft, beim freiwilligen Verdunsten in schönen moos-

artigen Dendriten zu effloresciren); ist luftbeständig, schmeckt herb metallisch. In Wasser ist es leicht löslich, die Lösung wird durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelzink und durch Gallustinktur weifs gefällt (*Schindler*). Nach demselben existirt auch essigsäures Zinkoxid mit 1 At. Wasser.

Prüfung auf seine Reinheit. Es mufs weifs seyn. Die Lösung darf durch Hydrothionsäure nur weifs gefällt werden, bei vorherrschender Säure darf sie nichts fällen, ebensowenig dürfen Barytsalze sie fällen. Ammoniak mufs es weifs fällen, der Niederschlag mufs in überschüssig zugesetztem Ammoniak wieder verschwinden. Beim Verbrennen mufs es reines Zinkoxid hinterlassen.

Medicinisches Anwendung. Wird, jedoch selten, wie schwefelsäures Zinkoxid gebraucht. Dient vorzüglich zur Bereitung von Cyanzink.

Essigsäures Eisenoxidul. Formel: \bar{A} , FeO.

§. 123. *Darstellung:* Man löst Schwefeleisen in concentrirter Essigsäure auf, oder man fällt Bleizucker mit einer Auflösung von schwefelsäurem Eisenoxidul, oder man bringt Eisenspäne mit Essigsäure zusammen. Einen möglichen Oxidgehalt entfernt man nach Zusatz von freier Säure durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Die Auflösung dampft man bei Abschlufs der Luft am besten in einer Retorte ab; läßt man sie in concentrirtem Zustande erkalten, so erstarrt sie zu einer grünlich weissen aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse, welche sehr löslich in Wasser ist und mit grosfer Begierde Sauerstoff aus der Luft anzieht. Ist im reinen Zustande nicht officinell, macht aber einen Bestandtheil der längst bekannten gemeinen Eisentinktur (*Tinctura Martis adstringens*) aus, welche bereitet wird, indem man 1 Th. Eisenfeile mit 6 Th. rohem Essig kocht und die gesättigte Auflösung bis auf den vierten Theil verdampft; diese wird mit etwas Zimmtwasser versetzt. — Ist jetzt wenig mehr gebräuchlich. — Dient in der Färberei als Beitze.

Die *Tinct. Acetatis Ferri*, *Pharm. Edinb. et Dublin.*, ist eine Lösung des essigsäuren Eisenoxiduls in Weingeist; wird erhalten durch Digestion eines Gemenges von 1 Th. Eisenvitriol und 2 Th. essigsäurem Kali in 20 Th. rectificirtem Weingeist.

Essigsäures Eisenoxid (Ferrum aceticum oxydatum).

Synonyme (mit Essignaphtha vermischt): *Klaproth'sche Eisentinktur*, (*Tinct. Ferri acetici aetherea*, *Acetas oxydi Ferri liquidus*).

Diese Verbindung wurde von *Klaproth* 1802 beschrieben.

§. 124. *Darstellung.* Man löst frisch niedergeschlagenes, wohlausgewaschenes und durch Pressen von allem Wasser möglichst befreites Eisenoxidhydrat in gelinder Wärme in mäsig starker Essigsäure und filtrirt. (Am besten dient hiezu das Eisenoxidhydrat, was durch Fällung einer Auflösung von metallischem Eisen in Salpetersäure mit kohlen-säurem Natron oder Kali erhalten wird.) Enthält das Eisenoxidhydrat Kali oder Eisenoxidul, so wird es von der Säure nicht gelöst. Am reinsten erhält man es durch wechselseitige Zersetzung von essigsäurem Baryt mit schwefelsäurem Eisenoxid, weniger rein wenn anstatt des Barytsalzes essig-

saures Bleioxid genommen wird. 9 Th. dieser Auflösung und ein Gemisch von 1 Th. Essigsäure mit 2 Th. höchstrectificirtem Weingeist ist die officinelle *ätherhaltige essigsäure Eisen-tinktur*, die in wohlverschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muß.

§. 125. *Eigenschaften.* Dunkelbraungelbe Flüssigkeit von herbsäurem stark eisenhaftem Geschmack.

Das essigsäure Eisenoxid verhält sich wie die essigsäure Thonerde. Die Auflösung läßt sich nemlich zum Sieden erhitzen ohne Veränderung, entläßt beim Abdampfen Essigsäure, während ein basisches Salz bleibt; bei starkem Erhitzen des Rückstandes erhält man nur Eisenoxid.

Wird aber der Auflösung schwefelsaures Kali, Salpeter oder andere Salze zugesetzt, so trübt sie sich beim Sieden, alles Eisenoxid scheidet sich in der Hitze ab und löst sich beim Erkalten wieder auf. Durch sehr vorsichtiges Abdampfen einer reinen Auflösung bleibt ein basisches Salz, was sich im Wasser mit tief brauner Farbe löst und dessen Auflösung durch Blutlaugensalz und bei Zusatz einer Säure als Berlinerblau gefällt wird. Ein Gemenge von essigsäurem Eisenoxid mit essigsäurem Eisenoxidul dient in der Färberei als Beizmittel und zum Schwarzfärben, es hat den Vorzug vor dem schwefelsauren und andern Eisenoxidsalzen, daß die Säure die Zeuge nicht angreift; es wird für diesen Zweck direkt aus Eisenschmelze und roher oder gereinigter Holzessigsäure bereitet, die man bei Zutritt der Luft sich mit dem Eisenoxid, was sich bildet, sättigen läßt.

Prüfung auf ihre Reinheit und Güte. Die Tinktur muß dunkel rothbraun, fast undurchsichtig, aber klar seyn. Durch den Geruch und Geschmack müssen sich ihre Bestandtheile zu erkennen geben. Salzsäure- und Schwefelsäure-Gehalt geben Silbersolution und Barytsolution zu erkennen. Wird etwas davon verdampft und der Rückstand geglüht, so muß es reines Eisenoxid seyn. Färbt Hydrothionsäure den in Säuren aufgelösten Rückstand, so ist die Tinktur unrein.

Medicinische Anwendung. Die Tinktur wird innerlich gegeben. Sie darf mit keinen Substanzen, welche auf die Eisenoxidsalze (S. 519) oder die essigsäuren Salze (S. 747) zerlegend wirken, gegeben werden.

Essigsäures Kobaltoxid.

Darstellung: Durch Auflösung des kohlen-sauren Kobaltoxids oder des Kobaltoxidhydrats in Essigsäure. Die rothe Auflösung giebt beim Verdampfen eine violette zerfließliche Salzmasse. Die mit Kochsalz versetzte Flüssigkeit giebt eine sog. sympathetische Tinte, die das Papier nicht angreift. Die schwache rothe Farbe derselben ist, wenn die Schrift trocken ist, nicht sichtbar, wird aber beim Erwärmen deutlich blau. Neutrales essigsäures Kobaltoxid wird durch Schwefelwasserstoff vollständig als Schwefelkobalt niedergeschlagen, beim Vorhandenseyn von freier Essigsäure entsteht keine Fällung.

Essigsäures Nickeloxid.

Grüne Kristalle von süßlich metallischem Geschmack, löslich in 6 Th. Wasser, nicht in Alkohol. Verhält sich gegen Schwefelwasserstoff wie das essigsäure Kobaltoxid.

Essigsäures Bleioxid.

Die Essigsäure verbindet sich in mehrern Verhältnissen mit Bleioxid. Das neutrale Salz, bekannt unter dem Namen *Bleizucker*, enthält gleiche Atomgewichte Essigsäure und Bleioxid, ein zweites enthält auf 2 At. Säure drei At. Oxid (anderthalbbasisches), ein drittes enthält auf 1 At. Säure 3 At.

Oxid (drittel essigsäures Bleioxid), ein viertes enthält auf dieselbe Menge Säure 6 At. Bleioxid (sechstel essigsäures Bleioxid).

Neutrales essigsäures Bleioxid (Plumbum aceticum).

Formel: \bar{A} , PbO + 3aq.

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Bleioxid	=	1394,500
<hr/>		
1 At. wasserfr. Salz	=	2037,689
3 At. Wasser	=	337,440
<hr/>		
1 At. kryst. Salz	=	2375,129

Synonyme. Bleizucker (Saccharum Saturni, Acetas plumbicus). Dieses Salz war schon im 15ten Jahrhundert bekannt.

§. 126. *Darstellung.* Entweder durch Auflösung des Oxids (Massicot, Bleiglätte) in der Säure, oder durch Behandlung von metallischem Blei mit Essig bei Zutritt der Luft.

1) Gewöhnlich wird concentrirte Essigsäure von 8° B. aus Holzessig mit der zur Sättigung nöthigen feinpulverisirten Glätte gemengt, worauf die Auflösung mit starker Wärmeentwicklung sogleich erfolgt, durch etwas später angebrachte Wärme wird sie vollkommen beendigt. Je nach dem mehr oder weniger compacten Zustande, in welchem man das Salz zu erhalten wünscht, läßt man diese Auflösung geradezu oder mit mehr oder weniger Wasser gemischt erkalten, wodurch man entweder eine feste weiße kristallinische Masse oder deutlich ausgebildete Kristalle erhält. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen gefärbte Kristalle, welche durch eine zweite Kristallisation gereinigt werden. Die letzten Mutterlauge, welche keine Kristalle mehr geben, zerlegt man mit kohlensaurem Natron und erhält kohlensaures Bleioxid, was als Bleioxid zur Wiederauflösung verwendet wird, und essigsäures Natron, aus dem man wieder Essigsäure darstellt. Die Rückstände, von der Behandlung der Glätte enthalten Kupfer, Silber und Blei, sie werden wie Silbererze benutzt. Das mit dem Bleioxid sich lösende Kupferoxid wird durch Einlegen von metallischem Blei in die Auflösung vollständig abgeschieden.

Bei Anwendung von gewöhnlichem Essig zur Auflösung der Glätte erhält man stets gefärbte, schwer zu reinigende Kristalle, und je schwächer derselbe ist, desto mehr unlösliches sechstel essigsäures Bleioxid wird hierbei gebildet. Um farbloses Salz zu erhalten muß entweder aus Brantwein bereiteter farbloser Essig genommen oder der gewöhnliche muß vorher destillirt werden. Der Auflösung wird vor dem Abdampfen etwas überschüssige Säure zugesetzt.

2) Das metallische Blei, was direkt zu dieser Darstellung dienen soll, wird geschmolzen und löffelweise in einen kupfernen Kessel getragen, dem man eine rotirende Bewegung giebt. Indem das Blei erstarrt, erhält man es in Form von äusserst dünnen Blechen, welche dem Sauerstoff der Luft eine große Oberfläche darbieten; man bringt sie in offene Thonschüsseln und übergießt sie mit Essig, so daß sie zur Hälfte damit bedeckt sind; das benetzte und der Luft ausgesetzte Metall oxidirt sich mit großer Schnelligkeit, es entsteht Bleioxid, was sich in der Säure löst. Die Flüssigkeit wird oftmals des Tages von dem Blei ab- und wieder aufgegossen und die Bleche umgewendet. Die gesättigte Flüssigkeit wird von trübenden darin herumschwimmenden Bleitheilchen durch Absetzen geklärt und zur Kristallisation abgedampft.

§. 127. Die *Eigenschaften* des einfach essigsäuren Bleioxids sind: Es kristallisirt in weissen, durchsichtigen, geraden rhomboidischen Säulen, mit zwei auf den schmalen Endkanten aufgesetzten Flächen zugespitzt, oder in Nadeln; schmeckt widerlich süß und zusammenziehend, wirkt giftig, Gegengifte siehe Bleiessig §. 131. Röthet schwach Lakmus, grünt aber auch Violensaft. An der Luft verwittert es schwach, und verliert dabei etwas Essigsäure; ist dann nicht mehr ohne Trübung in Wasser löslich. Bei $57,5^{\circ}$ schmilzt es leicht und läßt beim vorsichtigen Erwärmen das Kristallwasser fast ohne allen Verlust an Säure fahren, es bleibt wasserleeres Salz, aus gleichen At. Bleioxid und Essigsäure bestehend. In stärkerer Hitze wird es zerlegt, liefert in trockener Destillation vorzüglich viel Aceton, es bleibt sehr feinzerteiltes pyrophorisches kohlenhaltiges Metall. Der Bleizucker löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in anderthalb Theilen Wasser und in 8 Th. Alkohol. Die wässrige Lösung wird nach *Walchner* (Magazin für Pharm. Bd. 17. S. 140) durch Kohlensäure partiell zersetzt; 100 Theile Bleizucker liefern 54 Theile kohlen-säures Bleioxid. Aetzammoniak fällt die wässrige Lösung in der Kälte nicht, sondern verwandelt das neutrale Salz in dreifach basisches; mit einem Ueberschufs Ammoniak erhitzt schlägt sich Bleioxid kristallinisch nieder.

Prüfung auf seine Reinheit. Er muß schön kristallisirt und weiß seyn, sich leicht und vollständig in Wasser lösen (soll zuweilen mit gröblich gepulvertem Schwerspath vermengt werden). Die Lösung muß durch Schwefelsäure vollständig gefällt werden. Verflüchtigt sich die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen nicht vollständig, so enthält er fremde Salze. Ebenso muß Hydrothionsäure alles Feuerbeständige als Schwefelblei fällen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure darf sich nur Essigsäure, keine rothen Dämpfe, entwickeln. Beim Glühen in verschlossenen Gefäßen darf er nur kohlenhaltiges Blei hinterlassen.

Anwendung. Der Bleizucker wird (mit Vorsicht!) innerlich in Pulverform und in Lösungen gegeben, häufig aber äusserlich in wässrigen Lösungen. Ist fast eben so leicht zersetzbar als der Bleiessig. — Dient in der Pharmacie zu mehreren Präparaten (zur Darstellung der Essigsäure und mehrerer essigsäuren Salze, Essignaphtha u. s. w.).

Anderthalb basisch essigsäures Bleioxid.

Formel: $2\bar{A} + 3\text{PbO}$.

2 At. Essigsäure	=	1286,38
3 At. Bleioxid	=	4183,49
<hr/>		
1 At. anderth. bas. Salz	=	5469,87

§. 128. *Darstellung.* Trocknes neutrales essigsäures Bleioxid wird in einer Porzellanschale oder einer Retorte so lange bei gelindem Feuer erhitzt, bis die flüssig gewordene Masse von selbst zu einer porösen weissen Masse erstarrt; sie wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung zur Syrupsdicke eingedampft und stehen gelassen.

§. 129. *Eigenschaften.* Perlmutterglänzende, blättrige, concentrisch vereinigte, sechsseitige Blätter, unveränderlich

in der Luft und im luftleeren Raume, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, von alkalischer Reaction, wird durch Kohlensäure, unter Bildung von Bleiweiß, in neutrales Salz verwandelt. Giebt bei Digestion mit Bleioxid drittel und sechstel essigsäures Salz.

Bildung. Von 3 Atomen essigsäurem Bleioxid trennen sich die Elemente von 1 At. wasserfreier Essigsäure in der Form von Kohlensäure und Aceton.

Der nach der preussischen Pharmacopöe durch kalte Digestion bereitete Bleiessig enthält dieses anderthalbbasische Salz.

Drittel essigsäures Bleioxid.

Formel: \bar{A} , 3PbO.

1 At. Essigsäure	=	643,189
3 At. Bleioxid	=	4183,490
<hr/>		
1 At. zweifach bas. Salz	=	4826,679

§. 130. *Darstellung im kristallisirten Zustande.* Man vermischt eine kalt gesättigte Auflösung von Bleizucker mit ihrem Fünftel Volumen Aetzammoniak und läßt ruhig stehen. *In Auflösung:* 7 Th. geglühte und geschlämte Bleiglätte und 6 Th. krist. essigsäures Bleioxid werden mit 30 Th. Wasser in einem zu verschließenden Gefäße übergossen und an einem mäßig warmen Orte unter öfterem Umschütteln digerirt, bis das ungelöste Oxid eine ganz weiße Farbe angenommen hat. Früher wurde destillirter oder roher Essig mit Bleiglätte im Ueberschuß gekocht und die Flüssigkeit bis zu 1,24 — 1,5 spec. Gewicht abgedampft; etwaigen Kupfergehalt entfernt man durch eingelegtes Blei.

§. 131. *Eigenschaften.* Die reine Auflösung liefert beim Abdampfen in kohlensäurefreier Luft eine weiße undurchsichtige Masse, welche aus feinen Nadeln besteht. Das aus Aetzammoniak und Bleizucker erhaltene Salz stellt seidenglänzende lange feine Nadeln dar, welche leichtlöslich im Wasser und wasserfrei sind. In der Pharmacie ist es nur im flüssigen Zustande gebräuchlich, welches wasserhell, oder, bei Anwendung von rohem Essig, zum Theil mehr oder weniger gelb oder bräunlich gefärbt ist (spec. Gewicht siehe oben, die Vorschriften weichen in dieser Hinsicht sehr von einander ab, es wird von 1,24, 1,36, 1,42 bis 1,5 verlangt); etwas dickflüssig; von süßem und herbem Geschmack; reagirt alkalisch, wirkt giftig. Gegengifte: Schwefelsäure Alkalien. — Das officinelle Präparat enthält fast immer eine veränderliche Menge einfach essigsäures Bleioxid beigemischt (s. oben.). — Die Lösung setzt mit der Zeit etwas sechstel essigsäures und kohlenäures Bleioxid ab (daher die Niederschläge in den Standgläsern von Extractum Saturni), gleichzeitig entsteht einfach essigsäures Bleioxid. Schneller noch wird es beim Verdünnen mit Wasser, besonders kohlenäurehaltigem, in die genannten Verbindungen zerlegt (*Aqua Goulardi*). Die Lösung des arabischen Gummi's schlägt sie auch nieder; desgleichen, ausser den bei den Bleioxidsalzen angezeigten Verbindungen, sehr stark Sublimatlösung (s. auch unten). Ueberschüssiges Ammoniak fällt daraus sechstel essigsäures Bleioxid. In Weingeist ist es unlöslich.

Papier, Holz etc. mit Bleiessig getränkt und ausgetrocknet, werden dadurch ausnehmend entzündlich; sie glimmen fort wie Zunder.

Seine Reinheit und Güte erhellt aus den angeführten Eigenschaften. Die Flüssigkeit muß klar seyn, das verlangte spezifische Gewicht haben, stark alkalisch reagiren, mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt sich nicht blau färben.

Medicinische Anwendung: Aeusserlich, mit Wasser vermischt. 1 Theil in 24 Theilen Wasser gelöst, ist das *Goulard'sche Wasser* (*Aqua saturnina*, *Aqua vegeto-mineralis Goulardi*, *Subacetis Plumbi dilutus*). — Darf nicht mit Substanzen vermischt werden, welche mit Bleioxidsalzen Niederschläge bilden (S. 504) und die essigsäuren Salze zersetzen; schon Kohlensäure zersetzt es. — Mit eiweiß- und käse-haltigen Substanzen (Milch u. s. w.), so wie mit den meisten Extracten, Gummi u. s. w., gerinnt es. Der Bleiessig ist Ingredienz vom *Ceratum Saturni*.

Sechstel essigsäures Bleioxid.

Formel: \bar{A} , 6 PbO.

1 At. Essigsäure = 643,189

6 At. Bleioxid = 8367,000

1 At. sechstel essigs. Salz = 9010,189

§. 132. *Darstellung:* Man gießt Bleizuckerlösung oder Bleiessig in einen Ueberschufs von kaustischem Ammoniak. Wird stets in mehr oder weniger großen Mengen beim Zusammenbringen von verdünnter Essigsäure mit Bleioxid, oder von Bleizuckerauflösung mit Bleioxid gebildet. (Es besteht daraus der weiße Schlamm, der bei Darstellung des Bleiessigs ungelöst zurückbleibt.)

§. 133. *Eigenschaften:* Weißer, unter dem Mikroskop kristallinischer Niederschlag, in kochendem Wasser etwas löslich und sich daraus in glänzenden federförmigen Kristallen absetzend. Verliert im luftleeren Raume alles Wasser. Schwärzt sich beim trocknen Erhitzen nicht, sondern liefert Essiggeist und Kohlensäure wie die andern essigsäuren Bleioxide. (Ist neuerlichst von *Payen* als Bleioxidhydrat beschrieben worden.) Das gewöhnliche Bleiweiß ist stets ein Gemenge von diesem Salz mit kohlenurem Bleioxid.

Essigsäures Kupferoxidul. Produkt der Zersetzung des neutralen essigsäuren Kupferoxids durch trockne Destillation. Legt sich in dem obern Theile der Retorte in Gestalt perlmutterglänzender, farbloser Blättchen oder einer schneeähnlichen, wolligen Vegetation an. Unveränderlich in feuchter Luft. Mit Wasser zusammengebracht zerlegt es sich in Kupferoxydulhydrat und bei Zutritt der Luft in essigsäures Kupferoxid. Wenig löslich in Weingeist.

Neutrales essigsäures Kupferoxid.

Formel: \bar{A} , CuO + aq und \bar{A} , CuO + 5aq.

1 At. Essigsäure = 643,189

1 At. Kupferoxid = 495,700

1 At. Wasser = 112,480

1 At. krist. Salz = 1251,369

Synonyme. Destillirter Grünspan, Grünspanblumen (*Acetas cupricus*, *Flores Viride Aeris*, *Acetas Oxydi Cupri*).

Liebig organ. Chemie.

Auch diese Verbindung ist schon lange bekannt. — *Proust* zeigte aber zuerst die Verschiedenheit des neutralen essigsäuren Kupferoxids von dem basischen.

§. 134. Das neutrale essigsäure Kupferoxid wird durch Auflösen des Grünspans in Essigsäure, oder durch Fällen des Kupfervitriols (S. 544) mit seinem gleichen M. G. Bleizucker, und Kristallisation der filtrirten Flüssigkeit erhalten.

§. 135. Die *Eigenschaften* des neutralen essigsäuren Kupferoxids sind: Es bildet dunkelgrüne, schiefe rhomboidische Säulen, mit zwei Flächen zugeschärft; hat einen herben, widerlich metallischen Geschmack. — An der Luft werden die Kristalle nach und nach undurchsichtig und dunkler grün; beschlagen dann mit einem hellgrünen Pulver. Beim Erhitzen verbrennen sie mit lebhafter grüner Flamme. Der trocknen Destillation ausgesetzt entweicht zuerst Wasser, später erhält man Essiggeist, Essigsäure und Gasarten, es bleibt ein Rückstand von feinertheiltem, sehr leicht entzündlichem Kupfer; man erhält 48 — 49 p. c. Essiggeist haltende Essigsäure.

Eine Auflösung von diesem Salz, mit Zucker, Honig etc. vermischt und erhitzt, zerlegt sich unter Fällung von rothen, octaedrischen, sehr kleinen Kristallen von Kupferoxidul; die rückbleibende Flüssigkeit ist grün und wird bei hinreichendem Zuckergehalt durch Alkalien nicht gefällt. — Ist in 13,4 kaltem und 5 kochendem Wasser löslich. — Löst man Grünspan in Wasser, welches durch Essigsäure sauer gemacht ist, und läßt die Auflösung unterhalb 8° kristallisiren, so setzen sich daraus Kristalle von neutralem essigsäurem Kupferoxid ab, welche 5 At. Wasser enthalten. Die Kristalle sind geschobene vierseitige Prismen von der Farbe des Kupfervitriols; auf 30° erwärmt zerfallen die Kristalle zu einem Brei von regelmäßigen grünen Kristallen des gewöhnlichen Salzes unter Abscheidung von 4 At. Wasser. (*Wöhler.*)

Anwendung. Als Arzneimittel selten; zum Theil kommt es als Zusatz zu Salben. Ehedem benutzte man es zur Bereitung der concentrirten Essigsäure. — Dient auch als Malerfarbe.

Zweifach basisches essigsäures Kupferoxid.

Formel: \bar{A} , $2\text{CuO} + 6\text{aq}$ oder \bar{A} , CuO , $5\text{aq} + \text{CuO}$, aq .

	1 At. Essigsäure	==	643,189
	2 At. Kupferoxid	==	991,390
	6 At. Wasser	==	674,880
	1 At. zweifach basisches Salz		== 2309,459
oder	1 At. neutr. essigs. Salz (mit 5 aq)	==	1701,289
	1 At. Kupferoxidhydrat	==	608,180
	1 At. zweif. basisches Salz		== 2309,469

Synonyme. Grünspan, Spangrün, Subacetas cupricus, Aerugo, Viride aeris, Vert degris.

§. 136. Man bereitet den Grünspan im Großen, indem erhitzte Kupferbleche mit sauer gährenden Weintrestern geschichtet und 4—6 Wochen liegen gelassen werden. Der erzeugte Grünspan wird abgekratzt, gewöhnlich mit Essig zu Brei angerichen und in Formen gedrückt oder meist in Säcken von Leder geprefst. Oder man schichtet Kupferplatten mit in Essig getränkten dicken Tüchern und verfährt wie vorher. Das Kupferoxid erzeugt sich hier auf ähnliche Weise, wie das Bleioxid bei der Bleiweißfabrikation. Der nach der ersten Methode bereitete Grün-

span ist blau, der andere grün; die Zusammensetzung des letzteren weicht von der des ersteren ab. Das sich auf kupfernen Gefäßen durch die Einwirkung der feuchten Luft oder Kochsalz haltiger Flüssigkeiten bildende grüne Pulver, was man gewöhnlich Grünspan nennt, ist entweder basisch kohlen-saures Kupferoxid oder basisch Chlorkupfer.

§. 137. *Eigenschaften.* Feste zusammengebackene Masse von blauer oder blaugrüner bis grüner Farbe, schwer zerreiblich, zähe, schmeckt schwach metallisch nach Kupferoxid, vertheilt sich in kaltem Wasser leicht zu einem feinen etwas schlüpfrigen Brei, der aus kleinen Kristallnadeln besteht. Wird durch Wasser zersetzt in lösliches anderthalbbasisches und in unlösliches dreifachbasisches essigsäures Kupferoxid.

Anderthalb basisches essigsäures Bleioxid, $3\text{CuO}, \bar{\text{A}}_2 + 6\text{aq}$. *Darstellung:* Man laugt gewöhnlichen Grünspan mit warmem Wasser aus und läßt die Auflösung freiwillig verdampfen oder mischt sie mit Alkohol. — *Eigenschaften:* Blaue, nicht kristallinische Masse oder kristallinische Schuppen, leichtlöslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Wein-geist; die gesättigte Lösung setzt, zum Sieden erhitzt, ein braunes Pulver ab und wird zu neutralem Salz. Kann trocken auf 100° erhitzt werden, verliert dabei 10 p. c. = 3 At. Wasser.

Dreifach basisch essigsäures Kupferoxid; $3\text{CuO}, \bar{\text{A}} + 3\text{aq}$. *Darstellung:* Bleibt nach dem vollständigen Auslaugen des Grünspans mit Wasser unlöslich zurück, entsteht wenn Kupferoxidhydrat mit einer Auflösung von neutralem essigsäurem Kupferoxid digerirt wird. *Eigenschaften:* Hellgrünes Pulver, verliert bei 100° kein Wasser, geschmacklos, verbrennt beim Erhitzen mit einer kleinen Verpuffung, wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, beim Kochen mit Wasser wird es braun, indem sich neutrales Salz auflöst.

Ist der hauptsächlichste Gemengtheil des grünen Grünspans. Der blaue enthält im Durchschnitt 43 — 44, der grüne 46 — 50 p. c. Kupferoxid.

Ueberbasisches essigsäures Kupferoxid. — *Bildung und Darstellung:* Entsteht, wenn gemeiner Grünspan oder eins der vorherbeschriebenen basischen Salze anhaltend mit Wasser bei Siedhitze behandelt wird. *Eigenschaften:* Leberbraune, wenig in Wasser lösliche Flocken, beim Trocknen schwarz werdend, beim Erhitzen verpuffend, enthält nach der Analyse von *Berzelius*, von welchem die Zusammensetzung der beschriebenen Salze ebenfalls bestimmt wurde, 92 Kupferoxid, 2,45 Essigsäure und 5,55 Wasser.

Die basisch essigsäuren Kupferoxide lösen sich nach *Ure* unter Reduktion von einem Theil Oxid in Zuckerwasser, die Lösung ist grün und soll weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Blutlaugensalz gefällt werden.

Prüfung auf die Reinheit des Grünspans. Er muß trocken seyn, eine schöne, satte, blaugrüne Farbe besitzen, sich in verdünnter Essig- und Schwefel-Säure vollständig auflösen und beim Glühen in verschlossenen Gefäßen nur mit etwas Kohle gemengtes Kupfer hinterlassen.

Anwendung: Für sich wird der Grünspan selten als Medicament gebraucht. Kommt aber als Ingredienz zu Salben (*Cera viridis*). Dient zur Bereitung des *Grünspan-saurrhonigs* (*Oxymel Aeruginis*, *Unguentum Aegyptiacum*). — In der Technik wird er als Malerfarbe verwendet. Mit weißem Arsenik und Essig bereitet man daraus das *Wienergrün* oder *Mitisgrün*. Das essigsäure Kupferoxid verbindet sich mit essigsäurem Kalk und andern Salzen zu Doppelsalzen, von denen das Schweinfurtergrün eine der am allgemeinsten angewendeten Malerfarben ist.

*Essigsäures Kupferoxid und arsenigsäures Kupferoxid.*Formel: A, CuO + 3(As₂O₃, CuO).*Synonyme.* Schweinfurter Grün Mitisgrün, Wienergrün.

§. 138. *Darstellung im Großen.* 10 Th. Grünspan werden mit Wasser von 50—60° Temp. zu einem dünnen Brei gemischt, durch ein feines Haarsieb geschlagen, um Kupfer und fremde beigemischte Stoffe abzusondern. Man trägt diesen Brei warm in eine kochend heisse Auflösung von 8 Th. arseniger Säure in 100 Theilen Wasser; den entstehenden schmutzig grünen Niederschlag läßt man mit der Flüssigkeit erkalten, wo die Verbindung nach einigen Stunden entsteht.

Am schönsten erhält man diese Verbindung, wenn man eine kochende Auflösung von gleichen Theilen arseniger Säure und essigsäurem Kupferoxid in Wasser mit einander mischt, ein der Mischung gleiches Volumen kaltes Wasser zusetzt und mehrere Tage ruhig stehen läßt.

§. 139. *Eigenschaften.* Seladongrünes Pulver von lebhafter glänzender Farbe, im Wasser unlöslich, wird von Säuren, selbst von concentrirter Essigsäure, unter Zurücklassung von arseniger Säure zerlegt, von Ammoniak vollkommen mit blauer Farbe aufgelöst. Alkalische Laugen nehmen in der Kälte arsenige Säure und Essigsäure auf und hinterlassen Kupferoxid. Mit Kalilauge gekocht hinterläßt es Kupferoxidul, indem sich eine entsprechende Menge Arsensäure in der Auflösung bildet. Sehr giftig, enthält 58,620 arsenige Säure, 31,244 Kupferoxid und 10,135 Essigsäure.

Anwendung. Dient zur Darstellung des schönsten Kupferoxiduls und als Malerfarbe.

*Essigsäures Quecksilberoxidul.*Formel: \bar{A} , Hg₂O.

1 At. Essigsäure = 643,189

1 At. Quecksilberoxidul = 2631,650

1 At. essigs. Quecksilberoxidul = 3274,839

Die Verbindung des Quecksilbers mit Essigsäure kannte schon *Le Febur* im 17. Jahrhundert, *Stahl* und *Marggraff* erweiterten unsere Kenntnisse über dieselbe. 1809 unterschied aber zuerst *Stromeyer* genau das essigsäure Quecksilberoxidul vom essigsäuren Quecksilberoxid.

§. 140. Man erhält das essigsäure Quecksilberoxidul durch Auflösen des reinen Quecksilberoxiduls (S. 551) in Essigsäure, oder Zerlegung des kohlen-säuren Quecksilberoxiduls mit Essigsäure: ferner, indem essigsäures Kali mit salpetersäurem Quecksilberoxidul im gelösten Zustande vermischt wird. Reines kohlen-säures Quecksilberoxidul, durch Zerlegung des salpetersäuren Quecksilberoxiduls (S. 555) mit einfach kohlen-säurem Kali und Auswaschen des Niederschlags erhalten, wird mit 8 Th. Wasser zum Kochen erhitzt und nach und nach so viel concentrirter Essig (S. 746) zugesetzt, bis alles aufgelöst ist; die oxidfreie heisse filtrirte Flüssigkeit läßt man erkalten. — Oder saures salpetersäures Quecksilberoxidul wird

mit 6 bis 8 Theilen Wasser verdünnt und mit seinem gleichen M. G. essigsäurem Kali, welches in 8 Theilen Wasser gelöst ist und etwas freie Essigsäure enthält, kochendheiß vermischt und erkalten lassen (4 Theile des aufgelösten Quecksilbers erfordern 1 Theil essigsäures Kali. Es ist aber besser, man vermehrt die Menge des letzteren). Das ausgeschiedene Salz wird mit kaltem Wasser gewaschen, im Dunkeln bei gelinder Wärme getrocknet und, vor dem Licht geschützt, aufbewahrt.

Erklärung. Reines Quecksilberoxidul löst sich in verdünnter Essigsäure auf. Kohlensäure wird durch Essigsäure zerlegt, die Kohlensäure entweicht, und das essigsäure Quecksilberoxidul kristallisirt aus der heissen, freie Säure haltenden Lösung beim Erkalten heraus. — Die Zerlegung des salpetersäuren Quecksilberoxiduls durch essigsäures Kali geschieht durch doppelte Wahlverwandschaft, wobei sich salpetersäures Kali und essigsäures Quecksilberoxidul erzeugen.

§. 141. Die *Eigenschaften* des essigsäuren Quecksilberoxiduls sind: Es kristallisirt in weissen, silberglänzenden, biegsamen, sich fettig anführenden, leichten Blättchen; werden bei der dritten Methode die Salzlösungen kalt gemischt, so erscheint es in weissen, sehr kleinen, glimmerartigen, zusammengebackenen Blättchen (dieses enthält aber leicht etwas salpetersäures Quecksilberoxidul und Kali); hat einen widrigen Metallgeschmack. — Durch Licht wird es leicht geschwärzt, muß darum im Dunkeln aufbewahrt werden. In der Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur: 33 Theile, beim Erwärmen des Wassers vermehrt sich seine Löslichkeit sehr. — Durch kochendes Wasser wird es partiell in saures und basisches Salz und Quecksilber zerlegt. In kaltem Alkohol ist es unlöslich, erhitzter zerlegt es aber und scheidet Oxidul aus.

Die *Prüfung* ergibt sich aus den angegebenen Eigenschaften. Beim Erhitzen muß es sich vollständig verflüchtigen.

Medicinische Anwendung. Das essigsäure Quecksilberoxidul wird innerlich in Pulver- und Pillen-Form verwendet. Dasselbe in Lösungen zu geben, geht nicht wohl, wegen seiner Schwerlöslichkeit. — Wird sehr leicht durch Säuren, Alkalien und viele Salze zerlegt (s. essigsäure und Quecksilberoxidul-Salze).

Essigsäures Quecksilberoxid.

Formel: A, Hg O.

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Quecksilberoxid	=	1365,820
1 At. essigs. Quecksilberoxid	=	2009,009

Geschichte, siehe vorher.

§. 142. Das essigsäure Quecksilberoxid wird durch Auflösen des rothen Quecksilberoxids in Essigsäure (concentrirtem Essig, S. 746) und Abdampfen der Auflösung zur Trockne, besser Kristallisiren, gereinigt. Ersteres ist eine weisse Salzmasse; aus der heissen concentrirten Lösung kristallisirt es aber beim Erkalten in der Boraxsäure ähnlichen Blättchen, die nicht biegsam und leicht zerreiblich sind; von widerlich metallischem Geschmack. Erfordert bei gewöhnlicher Temperatur nur 4 Theile Wasser zur Lösung. Durch kochendes Wasser wird es partiell zerlegt, es scheidet sich rothes Oxid aus. Auch schon beim Zutritt der Luft erleidet die Lösung diese Veränderung. 100 Theile Alkohol lösen 5%, die Lösung wird auch leicht zerlegt. Enthält häufig

etwas Oxidulsalz, welches sich durch Kochen des Oxids mit Essigsäure und Wasser erzeugt; daher die Kristallisation dem Verdampfen zur Trockne vorzuziehen ist.

Jetzt wird das essigsäure Quecksilberoxid kaum mehr angewendet. Es war Bestandtheil der *Keyser'schen Pillen*, worin aber viel Oxidulsalz enthalten ist.

Essigsäures Silberoxid, \bar{A} , AgO ,

wird durch Auflösen des Silberoxids in Essigsäure, oder beim Zusammenbringen einer heissen, concentrirten, wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxid und essigsäurem Kali erhalten. — Kristallisirt in perlmutterglänzenden, biegsamen Nadeln; schmeckt scharf metallisch; ist schwerlöslich in Wasser; enthält kein Kristallisationswasser. — Etwas concentrirte Salpetersäure zerlegt das Salz selbst durch Sieden nicht, aber verdünnte zerlegt es nach und nach unter Entwicklung von Essigsäure. Wird leicht in der Hitze zerlegt, wobei reine Essigsäure destillirt und Silber zurückbleibt. — Nicht officinell. Dient aber als Reagens auf Salzsäure, besonders bei essigsäuren Salzen.

Zersetzungsprodukte des Aethers und seiner Verbindungen durch Chlor.

Acetyloxychlorid.

Die Veränderungen, welche der Aether durch Chlor erleidet, sind neuerdings durch *Malaguti* näher studirt worden, und die von ihm aufgefundenen Thatsachen verbreiten Licht über eine Menge von Erscheinungen, deren Erklärung man seit langem vergebens versuchte. Es ist bei der Bildung der Essigsäure aus dem Alkohol erwähnt worden, daß durch die Einwirkung des Sauerstoffs 2 Aeq. Wasserstoff oxidirt und hinweggenommen und durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt werden. Dasselbe geschieht durch die Einwirkung des Chlors. Es entsteht ein Körper, welcher nach der Formel $C_4H_6OCl_2$ zusammengesetzt ist. Diese Formel drückt

die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure aus, in welcher 2 At. Sauerstoff ersetzt sind durch 2 Aeq. Chlor. Sättigt man wasserfreien Aether mit trockenem Chlorgas, anfänglich bei starkem Abkühlen, später bei gelinder Erwärmung des Aethers, so entwickelt sich eine Menge Salzsäure, es bleibt zuletzt eine farblose öllähnliche Flüssigkeit, welche die neue Verbindung, obwohl nicht gänzlich rein, darstellt. Sie enthält nämlich eine geringe Beimischung von Chloral und einer andern Chlorverbindung, welche sich beim Zusammenbringen mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure zu zerlegen scheint. Läßt man sie einige Tage mit Wasser in Berührung, was man häufig wechselt, so bleibt die der Essigsäure entsprechende Chlorverbindung allein zurück. Im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure und gebranntem Kalk wird sie wasserfrei und rein.

Sie stellt eine farblose, neutrale, schwere, ölarartige Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlichem, fenchelartigem Geruche dar; bei $140^\circ C$. kommt sie zum Sieden, wobei sie zersetzt wird; ihre ausgezeichnetste Eigenschaft ist, daß sie, mit Wasser längere Zeit in Berührung oder damit erwärmt, sich zerlegt in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure. Diese Zerlegung erfolgt augenblicklich durch Berührung mit alkalischen Metalloxyden. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt wird diese Verbindung schwarz, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Mit Kalium erwärmt zerlegt sich die Chlorverbindung in Chlorkalium und in einen gasförmigen Körper $C_4H_6OCl_2$, welcher nur halb so viel Chlor enthält als die ursprüngliche Verbindung.

Verbindungen ähnlicher Art, in welchen ein Theil oder alles Chlor durch Schwefel ersetzt ist, erhält man aus dieser Chlorverbindung, wenn man sie mit Schwefelwasserstoffsäure zusammenbringt. Beim Durchleiten

des Gases durch die Chlorverbindung entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und man erhält eine farblose, übelriechende, ölähnliche Flüssigkeit, welche an der Luft sich schwärzt und nach und nach zum grössten Theil zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Bei Behandlung derselben mit kochendem Alkohol wird sie aufgelöst, und die Flüssigkeit giebt nach dem Erkalten farblose, ziemlich grobe, prismatische Nadeln, welche schmelzbar zwischen $120-123^\circ$, nicht flüchtig, unlöslich im Wasser, löslich im Alkohol und Aether sind. Ihre Formel ist $C_4H_6OS_2$, wonach dieser Körper als wasserfreie Essigsäure betrachtet werden kann, in welcher 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind durch 2 Atome Schwefel. Bei Berührung mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat zerlegt er sich in Schwefelkalium und essigsäures Kali. Die Flüssigkeit, aus der dieser Körper kristallisirt ist, giebt bei weiterem Verdampfen gelbe, im Anföhlen fettige Blättchen, welche zwischen $70-72^\circ$ schmelzen und im übrigen ähnliche Eigenschaften besitzen. Sie unterscheiden sich von dem beschriebenen Körper dadurch, dafs sie nur ein Atom Schwefel und an der Stelle

des zweiten Atoms ein Aeq. Chlor enthalten. $C_4H_6Cl_2 \left. \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} \right\}$. Mit einer weingeistigen Lösung von Kali giebt dieser Körper Schwefelkalium, Chlorkalium und essigsäures Kali.

Die Verbindungen des Aethers mit den Säuren verhalten sich gegen Chlor ähnlich wie der Aether für sich, nur mit dem Unterschied, dafs die Säuren, wenn sie selbst durch Chlor keine Veränderung erfahren, oder das neue Produkt, was durch die Einwirkung des Chlors daraus gebildet wird, mit der aus dem Aether entstehenden Chlorverbindung zusammen vereinigt bleiben.

Oxalsäures Aethyloxid erleidet durch Chlor keine Veränderung; essigsäures Aethyloxid giebt damit eine Verbindung, welche nach der Formel $C_6H_{12}O_4Cl_4$ zusammengesetzt ist; sie besteht aus wasserfreier Essigsäure und Acetyloxichlorid, der aus dem Aether entstandenen Chlorverbindung $C_4H_6O_5 + C_4H_6OCl_4$.

Durch die Einwirkung des Chlors auf benzoësaures Aethyloxid werden 6 At. Chlor aufgenommen, aber nur 4 At. Wasserstoff abgeschieden; es entsteht ein Körper, den man als eine Verbindung von 1 At. Benzoylchlorid mit der Chlorverbindung des Aethers betrachten kann $BzCl_2 + C_4H_6OCl_4$.

Das Benzoylchlorid entstand hier offenbar durch die gegenseitige Zersetzung von 1 Atom der durch die Einwirkung des Chlors auf die Basis (den Aether) entstandenen Salzsäure, welche im Entstehungsmoment, mit der wasserfreien Benzoësäure in Berührung, sich damit in Wasser und Benzoylchlorid umsetzte.

Wird der Aether, bei stets steigender Erwärmung, der fortgesetzten Einwirkung des Chlors unterworfen, so bleibt zuletzt eine schwere ölartige Flüssigkeit, welche von Wasser und Kalilauge nicht angegriffen wird; sie besitzt einen aromatischen dem festen Chlorkohlenstoff ähnlichen Geruch und wird durch Vitriolöl nicht geschwärzt; damit destillirt schwärzt sich die Säure, es entwickelt sich Salzsäure, der grösste Theil des Körpers scheint aber unverändert überzugehen; er siedet bei 139° und besitzt ein spec. Gewicht von 1,611.

In einer Auflösung von Kali in Alkohol löst er sich auf, es scheidet sich reichlich Chlorkalium aus, und aus der darüber schwimmenden Flüssigkeit schlägt Wasser einen neuen ölartigen Körper nieder.

Setzt man Aethylchlorür in einem passenden Apparate mit Chlorgas dem Sonnenlichte aus, so bemerkt man unter Freiwerden von Salzsäure eine heftige Einwirkung. Das Aethylchlorid wird in eine neue eigenthümliche Flüssigkeit verwandelt, deren Eigenschaften, Geruch etc. sehr ähnlich sind dem Oel des ölbildenden Gases; ihre Zusammensetzung und spec. Gewicht im Gaszustande sind genau die nemlichen wie die der eben genannten Verbindung, aber ihre chemischen Eigenschaften weichen ganz-

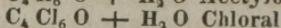
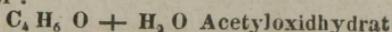
lich davon ab, sie siedet nämlich bei 65° und läßt sich über Kalium und mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat ohne Veränderung destilliren; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_4H_5Cl_4$ ausgedrückt; seiner Bildung nach entsteht dieser Körper aus Aethylchlorür $C_4H_{10}Cl_2$, indem 2 At. Wasserstoff darin ersetzt werden durch 2 At. Chlor.

Läßt man auf diesen Körper aufs neue Chlorgas im Sonnenlicht einwirken, so erhält man eine Reihe von Chlorverbindungen sehr merkwürdiger Art; das erste Produkt, was man daraus erhält, ist eine nach Art der Essigsäure zusammengesetzte Flüssigkeit, in welcher der Sauerstoff ersetzt ist durch ein Aequivalent von Chlor, ihre Formel ist $C_4H_5Cl_6$; wir bezeichnen sie als *Acetylchlorid*; sie siedet bei 75° , das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,61.

Die Formel des zweiten Produktes ist $C_4H_4Cl_8$, es siedet bei 102° , das spec. Gewicht im Gaszustande ist 5,79. Das dritte enthält $C_4H_2Cl_{10}$ und das vierte und letzte Produkt dieser Einwirkung ist Chlorkohlenstoff C_2Cl_2 , worin also aller Wasserstoff des Aethyls ersetzt ist durch Chlor (*Regnault*).

Chlor und Alkohol.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol wird *Chloral* gebildet. Seiner Zusammensetzung nach ist das Chloral *Acetyloxidhydrat* (Aldehyd), in welchem der Wasserstoff des Acetyloxids ersetzt ist durch seine Aequivalente an Chlor:



Bei seiner Bildung wird demnach der Alkohol durch Entziehung von 4 At. Wasserstoff, welche mit 4 At. Chlor Salzsäure bilden, in *Acetyloxidhydrat* verwandelt, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in Chloral übergeht. Versuche, das Aldehyd direkt durch Behandlung mit Chlor in Chloral zu verwandeln, haben kein befriedigendes Resultat gegeben, indem die Bestandtheile dieses Körpers sich schnell in andere Materien umsetzen. Man erhält Gemenge von Chloral mit anderen chlorhaltigen Produkten.

Wasserhaltiger Alkohol liefert je nach dem Grad seiner Verdünnung verschiedene Produkte: mit 10—12 Th. Wasser verdünnt, entsteht durch die Einwirkung des Chlors lediglich *Aldehyd* und *Salzsäure*; bei einem Ueberschuss von Chlor geht ein Theil des Aldehyds in Essigsäure über.

Weingeist von 80—85 p. c. Alkoholgehalt liefert beim Sättigen mit Chlor den sogenannten *schweren Salzäther*.

Chloral. Formel: $C_4H_2Cl_6O_2$.

Darstellung. Man leitet in reinen, vollkommen wasserfreien, Alkohol trocknes Chlorgas, anfänglich bei Abkühlung, zuletzt unter fortgesetzter Erwärmung des Alkohols, solange sich noch Chlorwasserstoffsäure oder Aethylchlorid entwickelt. Man kann den Alkohol in eine tubulirte Retorte bringen, durch deren Tubulus das Chlor eingeleitet wird; man läßt das Chlorgas durch concentrirte Schwefelsäure streichen, die man von Zeit zu Zeit wechselt, um es von allem Wasserdampf zu befreien. Die Retorte umgibt man anfänglich mit kaltem Wasser, später befördert man die Einwirkung durch gelinde Wärme. In den Hals der Retorte setzt man ein langes Glasrohr ein, was inwendig bis in den Bauch der Retorte reicht, nach aussen ist es zur Hinwegführung der Salzsäure nach aufwärts gebogen; in diesem Rohr verdichtet sich der Alkohol oder ein Theil des neugebildeten Produktes und fließt wieder in die Retorte zurück. Es bedarf einer sehr langen Zeit, um mäßige Quantitäten Alkohols vollständig zu zerlegen. Sobald das Chlor, selbst beim Sieden, ungeändert durch die Flüssigkeit hindurchgeht, ist die Operation beendigt; meistens erstarrt alsdann der Rückstand nach dem Erkalten zu einer weißen kristallinischen Masse (*Chloralhydrat*). Man schmilzt sie bei gelinder Wärme und bringt sie in ein verschließbares Gefäß, was das zwei- bis dreifache Volumen

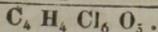
Schwefelsäurehydrat enthält, und schüttelt sie damit, um eine innige Mischung zu bewerkstelligen. Bei gelinder Erwärmung dieser Mischung im Wasserbade scheidet sich unreines Chloral, in Gestalt einer über der Schwefelsäure schwimmenden farblosen Schicht, ab. Sie wird abgenommen und für sich eine Zeitlang im Sieden erhalten, um freie Salzsäure und Alkohol auszutreiben, sodann zur Befreiung von Wasser mit einem gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat der Destillation unterworfen. Das Destillat besteht aus Chloral, welches nur noch freie Salzsäure enthält; es wird nun zur völligen Reinigung über fein pulverisirten gebrannten Kalk rectificirt; man unterbricht die Destillation, sobald der Kalk in der Retorte nicht mehr von der Flüssigkeit bedeckt erscheint. Das Uebergehende ist reines Chloral.

Eigenschaften. Oelartige, leichtflüssige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringend angenehmem Geruch; reizt die Augen zu Thränen; von anfänglich gering fettartigem, später ätzendem Geschmack; macht auf Papier einen bald verschwindenden Fleck; sein spec. Gewicht ist bei 18° = 1,502; siedet bei 94° und destillirt unverändert; leitet man die Dämpfe von Chloral über erhitzten Kalk oder Baryt, so werden diese Materien glühend, es entwickelt sich Kohlenoxidgas unter Abscheidung von Kohle und das Oxid findet sich in Chlormetall verwandelt; es mischt sich mit Aether und Alkohol, löst in der Wärme Schwefel, Phosphor und Iod, wie es scheint ohne Veränderung, auf.

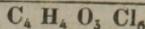
Chloralhydrat. Besteht nach der Analyse von *Dumas* aus 1 At. Chloral und 2 At. Wasser. Chloral mit wenig Wasser zusammengebracht löst sich anfänglich darin auf und erstarrt nach einigen Augenblicken damit zu einer farblosen, durchscheinenden, nadelförmig kristallinischen Masse, welche in mehr Wasser vollkommen löslich ist, und daraus durch Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure in großen rhomboidalen Kristallen wieder erhalten wird. Die Entstehung dieses Hydrats bei der Darstellung des Chlorals beruht auf der Einwirkung der entstandenen Salzsäure auf den vorhandenen unzersetzten Alkohol, wodurch Wasser und Aethylchlorür gebildet wird. Die Auflösung des Chlorals in Wasser besitzt den Geruch und Geschmack des Chlorals, sie ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, mischt sich ohne Trübung mit salpetersaurem Silberoxid, erleidet durch Kochen mit Quecksilberoxid keine Veränderung.

Das trockne Chloralhydrat kann der Destillation ohne Veränderung unterworfen werden. Mit kaustischen Alkalien erwärmt zerlegt sich das Chloralhydrat in Formylchlorid, Chloralkalimetall und in Ameisensäure Alkalien.

Wenn zu 1 At. Chloral $C_4 H_2 Cl_6 O_2$ die Elemente von
1 At. Wasser $H_2 O$ treten, so hat man



Diese Formel entspricht 1 At. Ameisensäure $C_2 H_2 O_3$
und 1 At. Formylchlorid $C_2 H_2 Cl_6$



Das Chlormetall, was sich neben dem Ameisensauren Alkali bildet, scheint ein secundäres Zersetzungsprodukt des Formylchlorids zu seyn. Bei einem direkten Versuch verhielt sich die Menge des Chlors in dem Chlormetall zu dem des Chlorals, aus dem es entsteht, wie 1:6, und auf 1 At. Chlormetall erhielt man 2,15 At. Ameisensaures Alkali. Hieraus geht hervor, dafs aus 6 At. Chloral und 10 At. Alkali 3 At. Chloralkalimetall, 7 At. Ameisensaures Alkali und 5 At. Formylchlorid gebildet wurden.

Das Chloral kann ohne Veränderung ebensowenig aufbewahrt werden wie der Aldehyd; es erstarrt nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer weissen, durchscheinenden, porzellanartigen Masse, dem sog. unlöslichen Chloral; diese Verwandlung geht vor sich in offenen oder hermetisch verschlossenen Gefäßen, man bemerkt dabei keine Gasentwicklung und keine Gewichtszunahme.

Dieser Körper entsteht besonders leicht, wenn der mit Chlor bei der Darstellung des Chlorals gesättigte Alkohol, mit Schwefelsäure vermischt, in offenen Gefäßen ruhig stehen gelassen wird; die über der Schwefelsäure schwimmende ölartige Schicht erstarrt sehr bald zu diesem unlöslichen Chloral und das völlige Festwerden derselben giebt selbst ein gutes Mittel ab, um die fortgeschrittene oder beendigte Zersetzung des Alkohols zu beobachten.

Durch Waschen mit Wasser scheint dieser weisse Körper eine Zersetzung zu erleiden; das Wasser nimmt eine saure Reaction an, mit Alkohol und Wasser gewaschen trocknet er zu einem weissen, fettig anzuühlenden Pulver aus, was einen schwachen ätherartigen Geruch behält; in diesem Zustande ist er höchst schwerlöslich im Wasser, Alkohol und Aether; durch Salpetersäure unter Aufbrausen zersetzbar. Für sich oder mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen geht eine klare farblose Flüssigkeit über, welche den Geruch und die Eigenschaften des Chlorals besitzt und nach einiger Zeit wieder unkristallinisch erstarrt. In ätzenden Alkalien ist er löslich und wird darin zersetzt; es entsteht hierbei Ameisensäure und je nach der Concentration der Kalilauge mehr oder weniger Formylchlorid. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bemerkt man kein Formylchlorid, in diesem Fall scheint sich ein anderes Produkt zu erzeugen, was sich in dem Kali mit brauner Farbe löst.

Der Art seiner Bildung nach muß das unlösliche Chloral dieselbe Zusammensetzung haben wie das Chloral, und zu diesem in derselben Beziehung stehen wie das Metaldehyd oder Elaldehyd zu dem Aldehyd. Die Differenzen, welche sich in der Analyse dieses Körpers zu erkennen gegeben haben, scheinen diese Ansicht übrigens nicht zu bestätigen, wenn man nicht annimmt, daß die Behandlung mit Wasser oder Alkohol eine Veränderung in der Zusammensetzung bedingt habe. Die von *Dumas* und *J. L.* angestellten Analysen gaben 67,74 — 67,1 Chlor, 17,6 — 17,75 Kohlenstoff, 1,16 — 1,10 Wasserstoff und 14 — 13,44 Sauerstoff. *Dumas* entwickelt hieraus die Formel $C_{12}Cl_{16}H_8O_7$, wonach er aus 3 At. Chloral entstanden seyn kann, von welchem sich nach dem Hinzutreten von 2 At. Wasser 2 Atome Chlor getrennt haben.

Chloracetylsäure. $C_4Cl_6O_3 + aq.$

Von *Dumas* entdeckt. — *Bildung*: Bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäurehydrat wird der Wasserstoff der Essigsäure hinweggenommen und ersetzt durch seine Aequivalente an Chlor, das Hydratwasser bleibt in der neuen Verbindung. — *Darstellung*: Man setzt reines Essigsäurehydrat der Einwirkung von trockenem Chlorgas im Sonnenlichte aus, indem man in Flaschen von 5 — 6 Liter die Essigsäure schüttet und verschließt (auf 1 Litre Chlor 0,8 — 0,9 Grm. Essigsäure). Nach 24 Stunden finden sich die Wände des Gefäßes mit rhomboedrischen Blättern und Kristallvegetationen bedeckt; man läßt die Flaschen einige Stunden lang offen stehen und erhält durch Ausspülen mit wenig Wasser eine concentrirte Lösung von Chloracetylsäure, welche freie Salz-, Oxal- und Essigsäure und Wasser enthält. Diese Auflösung läßt man in der Leere neben Schaa-len mit trockenem Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure verdampfen, wo zuerst Oxalsäure, später Chloracetylsäure kristallisiren; die letzten Mutterlaugen destillirt man mit wasserfreier Phosphorsäure, welche das Wasser zurückbehält und die Oxalsäure zersetzt; zuerst geht Essigsäure zuletzt Chloracetylsäure über, die man von anhängender Essigsäure vollkommen befreit, indem man die Kristalle, in Fließpapier eingewickelt, 24 Stunden lang im luftleeren Raume läßt; die Essigsäure wird von dem Papier eingesaugt und die Kristalle sind reine Chloracetylsäure. — *Eigenschaften*: Farblose rhomboedrische Blätter und Nadeln, von schwachem Geruch und ätzendem Geschmack, sehr zerfrieslich in feuchter Luft, bleicht und zerstört die Haut, blasenziehend. Der Dampf der erhitzten Säure ist sehr reizend, erstickend, und fällt den Athmungsorganen höchst beschwerlich; die Auflösung röthet die blauen Pflanzenfarben und besitzt keine bleichen-

den Eigenschaften; die Kristalle schmelzen bei $45-46^{\circ}$ und werden erst bei 42° und niedriger wieder fest; Siedpunkt $195-200^{\circ}$; das specifische Gewicht der geschmolzenen Säure ist bei 46° 1,617; mit überschüssigen Alkalien erwärmt bietet diese Säure eine der schönsten Transformationen dar, sie zerlegt sich in Formylchlorid und kohlen saure Alkalien, oder man erhält Chlormetall, ameisen saures und kohlen saures Alkali.

Chloracetylsaure Salze.

Die Chloracetylsäure verbindet sich mit Basen, indem ihr Hydratwasser ersetzt wird durch ein Aequivalent der Base; alle Salze dieser Säure sind löslich und besitzen in ihrem äusseren Verhalten große Aehnlichkeit mit den essig sauren Salzen; ähnlich wie diese bei überschüssigen Alkalien zerlegt werden und sich bräunen, so zersetzen sich die chloracetylsauren Salze, obwohl mit größerer Leichtigkeit; die Säure vereinigt sich mit Ammoniak und mit dem Aethyloxid.

Chloracetylsaures Ammoniak; $C_4Cl_6O_3$, $AdH_4O + 4aq$. Dieses Salz krystallisirt beim Abdampfen der mit Aetzammoniak neutralisirten Säure an der Luft; mit überschüssigem Ammoniak erwärmt zerlegt sich die Säure, es destillirt Formylchlorid und kohlen saures Ammoniak über; Chloracetylsäure enthält nemlich die Elemente von 1 At. Formylchlorid und 2 At. Kohlen säure, $C_4Cl_6H_2O_4 = C_2O_4 + C_2H_2Cl_2$.

Chloracetylsaures Aethyloxid; $C_4Cl_6O_3$, AcO . — *Darstellung*: Durch Destillation eines chloracetylsauren Alkali's oder von Chloracetylsäure mit Schwefelsäure und Alkohol. Zusatz von Wasser zu dem Destillat scheidet die Aethyloxidverbindung in Gestalt eines schweren, farblosen Oels ab, sehr ähnlich in seinem Geruche dem sogenannten schweren Salzäther.

Chloracetylsaures Silberoxid; $C_4Cl_6O_3$, AgO . — Durch Auflösen von Silberoxid in der concentrirten wässerigen Säure und Abdampfen im luftleeren Raum bei Abschluss des Lichtes erhält man glänzende Blätter oder krystallinische Körner dieses Salzes; es ist wenig im Wasser löslich und verpufft beim Erhitzen; mit Alkohol benetzt bleibt nach dem Abbreunen des Alkohols reines Chlorsilber.

Chloracetylsaures Kali; $C_4Cl_6O_3$, $KO + aq$. — Durch Sättigen der Säure mit kohlen saurem Kali und freiwilliges Abdampfen erhält man das Salz in seidenartigen feinen Kristallen, welche in trockner Luft unveränderlich sind, in feuchter zerfließen. Zersetzt sich mit einer schwachen Explosion beim Erhitzen; mit einem Ueberschuss von Kalilauge gekocht erhält man, indem der größte Theil des Formylchlorids zersetzt wird, Chlorkalium, ameisen saures und kohlen saures Kali.

Schwerer Salzäther.

Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich den öligen Körper, welcher von Scheele durch Destillation von Schwefelsäure, Braunstein, Kochsalz und Alkohol erhalten wurde, und der zurückbleibt oder den man erhält, wenn wasserhaltiger Alkohol in der Kälte mit Chlor gesättigt, mit Wasser vermischt und der sich abscheidende ölige Körper solange damit gewaschen wird, bis sich nichts mehr davon löst. Dieses Produkt von niemals gleichbleibender Zusammensetzung hat Eingang in den Arzneischatz gefunden, und macht, in Weingeist gelöst, den Hauptbestandtheil des *Spiritus muriatico-aethereus* aus. Man erhält von dieser Materie die größte Ausbeute, wenn der mit Chlorkalk gesättigte Alkohol mit seinem doppelten Volumen Wasser vermischt, ohne Absonderung des niederfallenden ölartigen Körpers, über sein halbes Gewicht Manganhyperoxid rectificirt wird.

Der Braunstein löst sich in der sauren Flüssigkeit zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit auf, die sich nach einigen Augenblicken unter heftiger Erhitzung braun färbt. Es ist gut, die Mischung, welche sich zuweilen mit rother Flamme entzündet, bei diesem Zeitpunkte von aussen stark ab-

zukühlen. Sobald keine Einwirkung mehr bemerkbar ist, wird sie der Destillation unterworfen. Man erhält ein, an Wasser, Weingeist und Essigäther reiches, Destillat, unter welchem sich eine ölartige Schicht absetzt, welche nach dem Waschen mit Wasser, von welchem er keine Veränderung mehr erfährt, den reinen schweren Salzäther darstellt.

Zu Ende der Destillation, wenn der Rückstand trocken wird, setzen sich in dem Halse der Retorte Kristalle von Chlorkohlenstoff an. Der sog. schwere Salzäther ist farblos, von aromatischem Geruch, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure wird er unter Entwicklung von Salzsäure geschwärzt, er siedet bei $112 - 125^{\circ}$ C., sein spec. Gewicht ist 1,227, löslich in jedem Verhältniß in Weingeist. Mit Kalihydrat erwärmt zerlegt er sich mit heftiger Wärmeentwicklung, es destillirt ein anderer chlorhaltiger ölartiger Körper über, welcher bei 104° siedet und ein spec. Gewicht von 1,074 besitzt. Bei dem Kali bleibt hierbei eine braune harzähnliche Materie zurück.

§. 143. Den chlorätherhaltigen Weingeist (versüßten Salzgeist) erhält man, wenn einem Gemenge von 4 Th. Kochsalz, 8 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Braunstein, 4 Th. Weingeist zugesetzt, und bei gelinder Hitze $\frac{4}{5}$ des angewendeten Weingeistes überdestillirt werden. Dem Destillat setzt man, wenn es sauer ist, unter Schütteln, wässriges einfach kohlensaures Kali zu, bis es nicht mehr Lackmus röthet, gießt den Geist von der wässrigen Flüssigkeit ab und rectificirt ihn in gelinder Wärme. Hierbei wird aber der Chloräther leicht zersetzt oder wesentlich verändert, und das Produkt ist etwas anderes, als wenn Chloräther geradezu mit Alkohol vermischt wird. Auch kann man reinen Chloräther in 8 Theilen Weingeist lösen. — Die *Eigenschaften* des versüßten Salzgeistes sind denen des schweren Salzöls ähnlich. Er ist farblos durchsichtig, leichtflüssig wie Weingeist, von 0,835 bis 0,840 spec. Gewicht; hat den Geruch und Geschmack des schweren Salzäthers und verhält sich überhaupt als ein Gemisch von schwerem Salzäther und Weingeist.

Seine *Güte* erkennt man an dem reinen, stark ätherartigen Geruch und Geschmack. Mit 3—4 Theilen Wasser gemischt, muß er sich trüben und etwas schweren Salzäther fallen lassen. Darf nicht Lackmus röthen, die geistige Guajactinctur nicht blau färben, und muß sich in gelinder Wärme vollständig verflüchtigen.

Medicinische Anwendung: Man gibt den versüßten Salzgeist innerlich in Tropfen und Mixturen. — Wird auch äusserlich zu Einreibungen gebraucht.

Die ölige Flüssigkeit, welche beim Vermischen des kalt mit Chlor gesättigten Alkohols niederfällt, enthält eine große Menge Acetyloxichlorid, was sich bei Behandlung mit Wasser in Salzsäure und Essigsäure zerlegt; sie enthält ferner eine Chlorverbindung, die sich mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure zu zerlegen scheint. Wie man leicht bemerkt, bedarf die Entwicklung der hierbei vorgehenden Veränderungen einer gründlichen Untersuchung, welche in diesem Augenblicke noch fehlt.

Bromal.

Von Löwig beschrieben. Formel: $C_4 Br_6 O + H_2 O$.

Darstellung. In 1 Theil mit Eis umgebenen Alkohol gießt man nach und nach 13,8 Brom in kleinen Portionen, indem man stets mit dem Hinzufügen einer neuen Menge wartet, bis das vorher zugesetzte verschwunden ist. Man setzt nun der Mischung das dreifache Volumen concentrirter Schwefelsäure zu und destillirt, wo im Anfang Bromwasserstoffsäure, freies Brom und Aethylbromid, zuletzt reines Bromal übergehen. Zur

weiteren Reinigung bedient man sich des bei Chloral beschriebenen Verfahrens. — *Eigenschaften*: Oelartige, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, scharfen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch und scharfem, ätzendem Geschmack; von 3,34 spec. Gewicht; siedet über 100°; es ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und in Wasser, Alkohol und Aether löslich; durch Chlor und rauchende Salpetersäure wird es zersetzt; Schwefel und Phosphor lösen sich darin auf. Mit ätzenden Alkalien zerlegt es sich in ameisensaures Alkali und Formylbromid.

Bromalhydrat. Eine Auflösung von Bromal in Wasser giebt bei langsamem Verdunsten an der Luft große, regelmäßige, farblose, durchsichtige, kampherartige Kristalle, ähnlich in ihrer Form dem schwefelsauren Kupferoxid; sie sind bei gelinder Wärme schmelzbar und enthalten auf 1 At. Bromal 4 At. Wasser, mithin 2 At. mehr als das Chloralhydrat (*Löwig*). Bei Behandlung des Aethers mit Brom entsteht, nach *Löwig*, Bromwasserstoffsäure, Aethylbromid, Ameisensäure und ein dem schweren Salzäther analoger Körper, der sog. schwere Bromäther, ferner Bromal. Unterwirft man diese Mischung der Destillation bei gelinder Wärme, so gehen die genannten Produkte bis auf Bromal über, welches noch schweren Bromäther beigemischt enthält. Dieser Rückstand, mit Wasser übergossen, gibt das Bromal an das Wasser ab, während schwerer Bromäther sich abscheidet. Dieser Körper, von dem es *Löwig* ungewiss läßt, ob er eine für sich bestehende Verbindung oder ein Gemenge mehrerer ist, ist sehr flüchtig, von angenehmem, durchdringendem Geruch und süßem Geschmack, von starkem Lichtbrechungsvermögen, schwerer wie concentrirte Schwefelsäure; mit Kalilauge behandelt und über Aetzkalk rectificirt, ist er ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird er in Brom und in eine andere flüchtige, ölartige Flüssigkeit zersetzt. Mit Kalilauge erwärmt zerfällt er in Formylbromid, Bromkalium und ameisensaures Kali. Nach *Löwig's* Analyse besteht er aus $C_4 Br_6 H_8 O_3$.

Iod und Alkohol.

Iod löst sich in reinem oder verdünntem Alkohol mit tief braunrother Farbe, ohne eine bemerkbare Wirkung zu äussern. Wird diese Flüssigkeit mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt, so entfärbt sie sich, es entsteht Iodkalium, Ameisensäure und *Formyliodid*. Eine ölähnliche, iodhaltige Flüssigkeit, deren Natur und Zusammensetzung unbekannt ist, erhält man nach *Johnston*, wenn zu starker Salpetersäure nach und nach eine concentrirte Lösung von Iod in Alkohol und Iodpulver zugesetzt wird, solange dies geschehen kann, ohne daß sich die Flüssigkeit färbt. Beim Erkalten scheidet sich eine ölartige, leicht zersetzbare Flüssigkeit von 1,34 spec. Gewicht ab. An der Luft und im Sonnenlicht färbt sie sich braun, auf 70° erwärmt geht ein ätherartiges Liquidum über, während eine braune Masse bleibt, welche bei 144° Iod entläßt, unter Rücklassung von Kohle. Durch Kali wird diese Materie zerlegt.

Mischt man nach *Aimé* in einer Flasche 4 Th. Alkohol mit 1 Th. Iod und fügt 1 Th. rauchende Salpetersäure hinzu, und überläßt dieses Gemenge lose verschlossen sich selbst, so scheidet sich auf dem Boden des Gefäßes, nachdem alles Iod verschwunden ist, eine ölartige Flüssigkeit ab, welche mit Wasser gewaschen und über kohlen-sauren Kalk und Chlorcalcium destillirt reiner erhalten wird. Die ätherische Flüssigkeit geht hierbei zuerst über, später Wasser und Alkohol.

Diese Materie soll dem Chloral ähnlich riechen und durch Alkalien auf analoge Art zersetzt werden. Unter Wasser aufbewahrt setzen sich nach *Aimé* weiße nadelförmige Kristalle ab. Man sieht, daß man so gut wie nichts über die Natur dieses Körpers weiß.

Chlorcyanäther.

Leitet man durch eine gesättigte Auflösung von Cyanquecksilber in Alkohol einen Strom trocknes Chlorgas, so destillirt eine ölartige Flüssig-

keit über von 1,12 spec. Gewicht, welche unter 50° siedet, leicht entzündlich ist und mit rother Flamme brennt; sie besitzt einen die Augen angreifenden Geruch, wird bei Berührung mit Wasser und Ammoniak zersetzt, mit letzterem unter Entwicklung von Gas. Nach *Aimé*, welcher diese Verbindung entdeckt hat, soll die Formel $C_2Cl_2, 2AeO$ ihre Zusammensetzung ausdrücken, was höchst unwahrscheinlich ist.

Produkte der Zersetzung des Alkohols von ungewisser Constitution.

Es ist unter dem Namen *öbildendes Gas* in dem Früheren sehr häufig ein Körper erwähnt worden, welcher als constantes Zersetzungsprodukt des Alkohols durch ein Uebermaafs von Schwefelsäure erzeugt wird. Dieser Körper bestehe der Analyse nach aus Kohlenstoff und Wasserstoff, die zu gleichen *Aequivalenten* miteinander verbunden sind; er zeichnet sich vor ähnlichen Verbindungen durch seine Fähigkeit aus, sich mit andern einfachen sowohl als zusammengesetzten Körpern zu vereinigen; sein Name ist von einer dieser Verbindungen, welche eine öartige Beschaffenheit hat, hergeleitet worden. *Berzelius* bezeichnet ihn mit *Elayl*. Wenn man das chemische Verhalten dieses Körpers ins Auge faßt, so wird es äusserst wahrscheinlich, dafs die Formel $C_4H_6 + H_2$ seiner Constitution am nächsten kommt. Sie giebt, wie es scheint, ein helles Licht über die Ursache seiner Fähigkeit, Verbindungen einzugehen; eine Eigenschaft, welche andere Kohlenwasserstoffverbindungen nicht besitzen, und ein klares Bild über das Verhalten dieser Verbindungen unter Umständen, wo sie zersetzt werden. In der bezeichneten Form wäre dieses Gas die Wasserstoffverbindung des Acetyls, correspondirend in seiner Zusammensetzung mit dem Acetyloxid, sein Symbol würde hiernach AcH_2 seyn. Wir nennen diesen Körper *Acetylwasserstoff* oder *Hydracetyl*.

Man erhält das Hydracetyl rein, wenn 1 Theil Alkohol mit 6—7 Th. concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird; es entwickelt sich anfänglich Aether, sodann schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol, später kommt ein Gemenge von gleichen Raumtheilen schwefeliger Säure und Hydracetylgas; die Mischung schwärzt sich bei diesem Zeitpunkte und nimmt eine gallertartige Beschaffenheit an. Zur Reinigung des Hydracetyl-gases leitet man es zuerst durch Kalkmilch, welche die schweflige Säure aufnimmt, sodann durch eine Flasche mit Schwefelsäurehydrat, von welcher der begleitende Aether, Wasser und Alkoholdampf aufgenommen wird.

Das reine Hydracetyl besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist brennbar mit hell leuchtender Flamme; es ist in Wasser, concentrirter Schwefelsäure, Alkohol und Aether nur in sehr geringer Menge löslich. Beim Zusammenbringen mit Chlorgas verdichten sich gleiche Volumina zu einer ölähnlichen, ätherartigen Flüssigkeit, dem *chlorwasserstoffsäuren Chloracetyl* oder dem sog. *Öel des öbildenden Gases*; es verbindet sich mit Brom und Iod; es vereinigt sich mit wasserfreier Schwefelsäure. Wird ein Gemenge von 2 Vol. Chlorgas mit 1 Vol. Chloracetylgas rasch in einem offenen Gefäfs mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, so tritt Entzündung mit rother Flamme ohne Explosion ein, es entsteht Salzsäure, und Kohle wird in dicken Flocken als Kienrufs niedergeschlagen.

Acetylchlorür; $C_2H_3Cl_2$; Symb.: $AcCl_2$. Wenn chlorwasserstoffsäures Acetylchlorür in einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat mehrere Tage bei einer niederen Temperatur sich selbst überlassen bleibt, so zerlegt sich die Salzsäure dieser Verbindung mit dem Kali in Wasser und Chlorkalium, was sich kristallinisch absetzt, und in *Acetylchlorid*, was in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Bei gelinder Erwärmung entwickelt sich das Acetylchlorür als Gas, dem Weingeist- und Wasserdampf beigemischt sind. Leitet man die sich bei Erwärmung entwickelnden Dämpfe durch concentrirte Schwefelsäure, so geht Acetylchlorür un-

zersetzt hindurch, während Weingeist und Wasser bei der Schwefelsäure zurückbleiben.

Das Acetylchlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von knoblauchartigem Geruch, es ist schwierig entzündlich und brennt mit trüber rother, am Saume wie bei allen Chlorverbindungen grün gefärbter, Flamme; sein spec. Gewicht im Gaszustande ist 2,166; bei -17° verdichtet es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Kalium zerlegt das Gas, wenn es darin erhitzt wird, es entsteht Chlorkalium, es schlägt sich Kohle nieder und es entwickelt sich Naphthalin, was sich in Kristallen ansetzt.

Leitet man das Gas von Acetylchlorür durch einen mit Antimonperchlorid angefüllten Apparat, so wird es davon vollständig und mit Wärmeentwicklung absorbirt. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine ätherische Flüssigkeit ab, welche ein Gemenge von Acetylchlorür-Chlorwasserstoff mit einer neuen Verbindung ist, die nach ihrer Formel ebenso wie eine früher erwähnte als Essigsäure betrachtet werden kann, in welcher der Sauerstoff ersetzt ist durch seine Aequivalente an Chlor $C_4H_6Cl_6$, nach der Zersetzung aber, die sie durch Kali erleidet, muß ihre Zusammensetzung durch $C_4H_4Cl_4 + Cl_2H_2$ ausgedrückt werden. Bis 115° erwärmt geht alles Acetylchlorür-Chlorwasserstoff über, bei dieser Temperatur destillirt die neue Verbindung rein. Sie ist farblos, dünnflüssig, von 1,422 spec. Gewicht. Das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,75. Mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat der Destillation unterworfen, zerlegt sie sich in Chlorkalium, Wasser und eine neue bei 30° siedende flüchtige Flüssigkeit, welche nach der Formel $C_4H_4Cl_4$ zusammengesetzt ist; das spec. Gewicht des Gases der letzteren ist 3,34. Nach der Formel $C_2H_2Cl_2$ wäre dieser Körper die niedrigste Chlorstufe des Formyls, oder des Radikals der Ameisensäure, wir bezeichnen ihn mit *Formylchlorür* (*Regnault*).

Acetylchlorid. Als eine Verbindung von Acetyl mit Chlor, welche der Essigsäure entspricht, läßt sich wahrscheinlicher Weise der Körper betrachten, den *Regnault* durch die Einwirkung des Chlors auf Acetylchlorür erhalten hat (siehe S. 768.).

Acetylbromür; $C_4H_6Br_2$; $AcBr_2$. Seine Darstellung ist die nemliche, wie die des Acetylchlorürs, wenn statt des chlorwasserstoffsäuren Acetylchlorürs die entsprechende Bromverbindung derselben Zersetzungsweise unterworfen wird. Das Acetylbromür ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls gasförmig und besitzt einen ähnlichen Geruch und Eigenschaften wie das Acetylchlorür, es kann aber in einem niederen Kältegrade flüssig erhalten werden. Sein spec. Gewicht im Gaszustande ist 3,691.

Acetylchlorür-Chlorwasserstoff. *Synon.*: Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker. Formel: $C_4H_6Cl_2$, Cl_2H_2 . Symb. $AcCl_2$, Cl_2H_2 . Entdeckt von *Deimann*, *Troostwyk*, *Lauwerenburgh* und *Vrolich*. Gewöhnlich wird dieser Körper auf die Weise dargestellt, daß man Hydracetyl und feuchtes Chlorgas in einer großen Flasche zusammentreten läßt (trocknes Chlorgas und Hydracetyl gas vereinigen sich nach *Regnault* nicht miteinander); es ist aber bequemer, sich hierzu des Antimonsuperchlorids zu bedienen, was man erhält, wenn man Spießglanzbutter bei gelinder Wärme schmilzt und solange trocknes Chlorgas durchleitet, bis selbst bei starker Abkühlung nichts mehr absorbirt wird. In dieses Antimonsuperchlorid leitet man ölbildendes Gas (Hydracetyl) solange noch Aufnahme bemerkbar ist, man unterwirft die gesättigte Flüssigkeit alsdann der Destillation, wo Acetylchlorür-Chlorwasserstoff übergeht; das überdestillirende wird solange aufgefangen, als es mit Wasser gemischt noch eine ätherartige Flüssigkeit absondert (*Wöhler*).

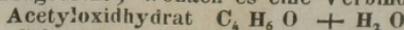
Die erhaltene Verbindung ist unrein; sie wird mit Wasser destillirt, von dem mit übergehendem Wasser geschieden, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und der Destillation im Wasserbade unterworfen. Diese letztere Operation wiederholt man so oft, bis die rückbleibende Schwefelsäure nicht mehr geschwärzt und keine Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure mehr bei der Destillation bemerkbar ist. Nach dem Waschen

mit Wasser und ruhigen Stehen über Chlorcalcium erhält man das Oel rein und wasserfrei.

Das Acetylchlorür-Chlorwasserstoff ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, von angenehmem, ätherartigem Geruch und süßlichem Geschmack; sein Siedpunkt ist $82,4^{\circ}$ C.; das spec. Gewicht seines Dampfes ist 3,4484. Wird durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Destillation über Kalihydrat, in dem es unlöslich ist, nicht verändert; es ist entzündlich und brennt mit leuchtender, grünesäumter, rausender Flamme. Wasser ertheilt es seinen Geruch, ohne davon bemerklich gelöst zu werden; mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar. In Ammoniakgas verdampft soll es in allen Verhältnissen und ein brennbares, nicht weiter untersuchtes, Gas zerlegt werden. In einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol zerlegt es sich allmählig in Chlorkalium und in Acetylchlorür. Mit Kalium erwärmt entwickelt es Wasserstoffgas und Acetylchlorürgas.

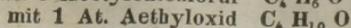
Chlogas wird von diesem Körper leicht aufgenommen; er wird grünlich-gelb und nimmt einen erstickenden Geruch an. Beim Erwärmen entwickelt sich Salzsäure und es erzeugen sich neue an Chlor reichere Verbindungen. Wird das Oel lange Zeit bei steigender Erwärmung der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und alsdann der Destillation unterworfen, so geht der unveränderte Körper im Anfang über, bei 115° destillirt die vorhererwähnte Verbindung $C_4H_4Cl_4 + Cl_2H_2$ über; bei 135° erhält man einen neuen, nach der Formel $C_4H_4Cl_8$ zusammengesetzten Körper, den man als das zweite Chlorid des *Formyls*, als *Formylchlorid* ansehen kann $C_2H_2Cl_4$. Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors bei Mitwirkung des Tageslichtes, oder schneller bei Sonnenlicht, geht die letztere Verbindung in Chlorkohlenstoff über; diese Verwandlung findet statt, indem die an Chlor weniger reichen Flüssigkeiten in Formylchlorid übergehen, in welchem zuletzt aller Wasserstoff durch seine Aequivalente an Chlor ersetzt wird. $C_2H_2Cl_4$ gibt mit $4Cl - 1$ At. Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 und 2 At. Salzsäure Cl_2H_2 . Bei der Bildung des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs, gleichgültig ob es durch Zusammenbringen der Gase oder des Hydracetyls mit Antimonperchlorid dargestellt worden, erzeugt sich stets eine gewisse Menge Salzsäure, deren Bildung sich dadurch erklärt, dafs das Hydracetyl, was sich beim Erhitzen von Alkohol mit einem Uebermafs von Schwefelsäure entwickelt, stets Kohlenoxidgas enthält, welches die Bildung von Chlorkohlensäure und, bei Gegenwart von Wasser, die Entstehung von Kohlenensäure und Salzsäure bedingt. Sodann erklärt sich die Bildung der Salzsäure durch die gleichzeitige Entstehung der anderen beschriebenen Produkte, welche reicher an Chlor sind und die weniger Wasserstoff enthalten, als das Acetylchlorür-Chlorwasserstoff. Enthält das Hydracetylgas beigemischten Aetherdampf und Alkoholdampf, so ist die Einmischung des Acetyloxichlorids (von *Malaguti*) unvermeidlich. Dieses letztere wird durch Destillation mit Wasser, wobei Salzsäure, Essigsäure und Essigäther übergehen, zerstört.

Unter dem Namen *Chloretheral* beschrieb *D'Arcet* ein Produkt der Einwirkung des Chlors auf Aether- und Alkoholdampf-haltiges Hydracetyl-gas; man erhält es bei fortgesetzten Rectifikationen des rohen Oels für sich. Wenn die Temperatur in der Retorte bis auf 180° gestiegen ist, geht dieses Produkt in reinem Zustande über. Es stellt ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum dar von eigenthümlichem, süßlichem Geruch, sehr verschieden übrigens von dem des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs. Es ist entzündlich und brennt mit grüner, leuchtender Flamme. Durch Wasser, Alkalien und Schwefelsäure wird es zersetzt. Dieser Körper, welcher ein genaueres Studium verdient, ist nach *D'Arcet* nach der Formel $C_4H_8OCl_4$ zusammengesetzt, wonach es eine Verbindung seyn kann von



mit Acetylchlorür-Chlorwasserstoff $C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$

oder von *Malaguti's* Acetyloxichlorür $C_4H_8O + Cl_4$



Acetylbromür-Bromwasserstoff; $C_4H_6Br_2 + Br_2H_2$. Symb. $AcBr_2, Br_2H_2$. Von *Serullas* zuerst dargestellt.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Brom mit Hydracetylgas zusammenbringt, solange noch davon absorbiert wird. Die Produkte, die sich hierbei bilden, sind von ähnlicher Beschaffenheit wie bei der Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung. Die Reindarstellung geschieht auf dieselbe Weise. Der Acetylbromür-Bromwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch und süßlichem, kühnendem Geschmack, von 2,164 spec. Gewicht bei $21^\circ C.$; er siedet bei $129,5^\circ$ und wird bei -15° kristallinisch, fest und kampherartig. Sein chemisches Verhalten gleicht in allen Stücken dem Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, nur mit dem Unterschiede, daß er nicht, wie dieser, sich in Bromkohlenstoff durch Einwirkung von überschüssigem Brom verwandeln läßt.

Acetyljodür-Iodwasserstoff; $C_4H_6I_2 + I_2H_2$; Symb. Ac_2I_2, I_2H_2 .

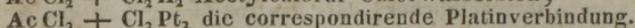
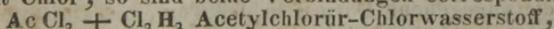
Bei dieser Verbindung ist es ihrem abweichenden Verhalten wegen zweifelhaft, ob die angegebene Formel in der That ihre Constitution ausdrückt; es ist wahrscheinlicher, daß das Jod sich gegen das Hydracetylgas verhält wie gegen Ammoniak, mit welchem es seiner geringen Verwandtschaft zum Wasserstoff wegen eine Verbindung eingeht, ohne Iodwasserstoffsäure zu bilden; hiernach würde seine Formel seyn $AcH_2 + 2I_2$.

Man erhält diese Verbindung nach *Regnault* am besten, wenn man Iod in einem passenden Gefäße auf $50 - 60^\circ$ erhitzt und reines Hydracetylgas hineinleitet, bis alles Iod in einen gelben oder weißen pulverförmigen Körper verwandelt ist. Das überschüssige Iod nimmt man durch Waschen mit Kalilauge hinweg. Die reine Verbindung ist farblos, kristallinisch, von durchdringend ätherartigem Geruch, sie ist schwerer als concentrirte Schwefelsäure, schmilzt bei 79° und erstarrt zu einer aus gelblichen Nadeln bestehenden Masse; an der Luft oder im luftleeren Raume erhitzt wird sie unter Freiwerden von Iod zersetzt, in einem Strom von Hydracetylgas ist sie hingegen in weißen Nadeln sublimirbar. Zerlegt sich beim Aufbewahren, wobei sie gelb wird. Sie ist schwer verbrennlich, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure hat in der Kälte keine Wirkung darauf, in der Wärme hingegen tritt Zersetzung ein. Chlor und Brom zerlegen sie unter Bildung von Iodchlorid oder -Bromid und den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen des Hydracetyls. Concentrirte Kalilauge zerlegt sie in der Wärme, mit Kalihydrat und Alkohol erwärmt entwickelt sich Hydracetylgas, es entsteht Iodkalium und andere nicht untersuchte Produkte.

Acetyl-Unterschwefelsäure; $Ac, S_2O_5 + aq$ oder $AcH_2, 2SO_3$. Von *Regnault* entdeckt. — Hydracetylgas wird von wasserfreier Schwefelsäure mit großer Begierde und heftiger Wärmeentwicklung ohne Schwärzung absorbiert; sie verliert hierdurch die Fähigkeit, an der Luft zu rauchen, und verwandelt sich in einen weißen, in langen Nadeln kristallisirten Körper, welcher bei 80° schmilzt und sublimirbar ist. Bei der Auflösung dieses Körpers in Wasser verwandelt er sich, durch die Aufnahme von 2 At. Wasser, in das *Hydrat der Isäthionsäure* $C_4H_{10}O_2, S_2O_5$. Ammoniakgas wird von der Acetyl-Unterschwefelsäure mit Begierde absorbiert; bei gelindem Erhitzen tritt Entzündung mit einer schwachen Explosion ein, wodurch die Verbindung zerstört und in eine schwarze Masse verwandelt wird.

Acetylplatin-Platinchlorid. Formel: $C_4H_6Pt_2Cl_4$ oder $AcPt, PtCl_4$ oder $AcCl_2, Cl_2Pt_2$. — Die erste Beobachtung dieser Verbindung gehört *Berzelius* an; sie ist später von *Zeise* näher untersucht und beschrieben worden; sie entsteht bei der Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol, neben Acetyloxidhydrat (Aldehyd) und Aethylchlorür (leichtem Salzäther). Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich ohne Schwierigkeit, wenn man sich an die zahllosen Zersetzungsweisen erinnert, wo Aethyloxid (Aether) oder Aethyloxidhydrat zerlegt wird in Hydracetyl (ölbildendes Gas) und

andere Produkte. Es ist nun höchst wahrscheinlich, daß durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol das Aethyloxid des Alkohols in Wasser und Hydracetyl (H_2O und AcH_2) zerfällt, welches letztere sich mit Platinchlorid zerlegt in Acetylplatinchlorür, Salzsäure und freies Chlor. Durch die Einwirkung der Salzsäure, in dem Moment ihres Freiwerdens, auf den Alkohol entsteht Aethylchlorür, und durch die Einwirkung des freien Chlors auf denselben Körper Acetyloxidhydrat (Aldehyd). Man kann annehmen, daß 3 At. Aethyloxid in dem Alkohol sich zerlegen mit 4 At. Platinchlorid in 1 At. Acetyloxidhydrat (Aldehyd), 1 At. Wasser, 2 At. Acetylplatinchlorür und 8 At. Salzsäure. Es ist erwähnt worden, daß Hydracetyl von Antimonsuperchlorid mit Leichtigkeit und in großer Menge aufgenommen wird. Bei der Destillation trennt sich die neue Verbindung in Antimonchlorür, welches zurückbleibt, und in Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, welcher übergeht. Denkt man sich in dem letzteren die Chlorwasserstoffsäure ersetzt durch eine gleichatomige Verbindung von Platin mit Chlor, so sind beide Verbindungen correspondirend.



Wenn man sich erinnert, daß durch die direkte Verbindung des Hydracetyls mit wasserfreier Schwefelsäure derselbe Körper (Isäthionsäure) gebildet wird, der durch die Einwirkung derselben Schwefelsäure auf Aether entsteht, so kann man nun über den Vorgang der Zersetzung mit Platinchlorid keinen Zweifel hegen. Nach der Ansicht von Zeise, dem man die Analyse dieser Verbindungen verdankt, ist dieser Körper eine Verbindung von Acetylwasserstoff mit Platinchlorür AcH_2 , Pt_2Cl_4 ; seine Bildung erklärt sich hiernach, insofern 2 At. Aethyloxid aus dem Alkohol mit 1 At. Platinchlorid sich zerlegen würden in 1 At. Wasser, 1 At. der Platinverbindung $C_4H_8Pt_2Cl_4$, 1 At. Aldehyd und 4 At. Salzsäure.

Nach Malaguti's Meinung enthält die Platinverbindung Acetyloxid in Verbindung mit Platinchlorür; $AcO + Pt_2Cl_4$. 1 At. Platinchlorid würde sich nach ihm mit 1 At. Aethyloxid zerlegen in 4 At. Salzsäure und 1 At. Acetyloxid-Platinchlorür. Nach den letzten von Zeise bekannt gemachten Analysen scheint aber die Abwesenheit von allem Sauerstoff in den Doppelverbindungen, die dieser Körper mit andern Chlormetallen eingeht, erwiesen zu seyn.

Man erhält das Acetyl-Platinchlorür rein, wenn man seine Verbindung mit Chlorammonium oder Chlorkalium, in wenig Wasser gelöst, so lange mit Platinchlorid vermischt, als sich noch Platinsalmiak oder Platinkaliumchlorid niederschlägt, und die erhaltene gelbe Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure bei Abhaltung des Lichts abdampft. Man erhält eine honiggelbe gummiähnliche Masse, welche im Licht geschwärzt wird; sie wird an der Luft nicht feucht und beim Erhitzen für sich zerlegt in Salzsäure und brennbare Gase; es bleibt im Rückstand kohlehaltiges Platin. Diese Verbindung löst sich langsam in Wasser und Alkohol, die Auflösungen besitzen eine saure Reaction, die wässrige zersetzt sich von selbst beim Aufbewahren, beim Kochen geht diese Zersetzung rasch vor sich, es bildet sich ein schwarzer Niederschlag und Salzsäure und es entwickelt sich ein brennbares Gas. Zusatz von freien Mineralsäuren verhindert oder verlangsamt diese Zersetzung. Eine Auflösung von Platinchlorid in Alkohol enthält stets eine gewisse Menge von dieser Verbindung; sie zerlegt sich von selbst beim Aufbewahren in metallisches Platin, Aldehyd, Essigsäure und Salzäther. (Ettling.)

Ein dünner Ueberzug der weingeistigen Lösung auf Glas oder Porzellan eingetrocknet hinterläßt nach dem Glühen eine spiegelglänzende metallische Schicht von Platin, welche sehr festhaftet.

Die Auflösung des Acetylplatinchlorürs mit Magnesiahydrat digerirt, gibt Chlormagnesium, was in Auflösung bleibt, und einen schleimigen, braunrauen Niederschlag, welcher allmählich schwarz und dicht wird. Wird der Ueberschufs von Bittererde mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, so bleibt ein schwarzes Pulver, welches trocken erhitzt mit Explosion abbrennt, unter Rücklassung von metallischem Platin. Es ist mög-

lich, daß dieser Körper eine Verbindung ist von Acetyl mit 2 At. Platin-oxidul oder von Acetylplatin mit Platinoxid, correspondirend in seiner Zusammensetzung mit der Chlorverbindung. Derselbe Körper, obwohl vielleicht mit mehr Platin verbunden, scheint sich bei gelinder Digestion von Platinchlorür mit Alkohol zu bilden, wo er als schweres, körniges, schwarzes Pulver zurückbleibt, welches beim Erhitzen im trocknen Zustande ebenfalls verpufft, und das die Eigenschaft, Sauerstoff und andere Gase zu absorbiren, Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, im höchsten Grade besitzt.

Acetyl-Platinchlorür-Chlorkalium; $\text{AcPt}_2\text{Cl}_4, \text{Cl}_2\text{K}$. Von *Berzelius* entdeckt. — *Darstellung*: Reines, von Salpetersäure freies Platinchlorid wird in Alkohol mit Zusatz von etwas Salzsäure und ($\frac{1}{3}$ von dem Gewicht des Platinchlorids) Chlornatrium gelöst und damit mehrere Stunden lang bei Siedhitze digerirt, der Alkohol wird durch Destillation entfernt und der Rückstand mit kohlsaurem Kali gesättigt, bei gelinder Wärme zur Kristallisation abgedampft, wo die Doppelverbindung des Acetylplatinchlorürs mit Chlorkalium kristallisirt; man reinigt die Kristalle durch neue Kristallisationen. — *Eigenschaften*: Citrongelbe, regelmäßige, durchscheinende Prismen, welche bei 100° 4,625 p. c. (2 Atome) Kristallwasser verlieren, wobei sie undurchsichtig werden; es löst sich in 5 Th. warmen Wassers, schwieriger in kaltem; in Alkohol ist es ebenfalls löslich; die Auflösung besitzt einen zusammenziehenden metallischen Geschmack, röthet Lackmus und wird bei 90° unter Abscheidung von Platin und Bildung von freier Salzsäure, welche das noch übrige Salz vor weiterer Zersetzung schützt, zersetzt. Trocken an einer Flamme erhitzt, entzündet sich das Salz und brennt mit Funkensprühen unter Rücklassung von Platin. Im Sonnenlicht färbt es sich grünlich, zuletzt schwarz. In trockenem Wasserstoffgas und Chlorgas erwärmt zerlegt es sich ebenfalls, bei Anwendung des letzteren bemerkt man die Bildung von *Kohlenstoffchlorid* C_2Cl_6 . Mit salpetersaurem Silberoxid vermischt erhält man einen weißen Platin-, Silber- und Chlor-haltigen Niederschlag, beim Erwärmen der rückständigen Silberhaltigen Flüssigkeit entsteht eine neue Fällung.

Mit *Chlornatrium* und *Salmiak* bildet das Acetylplatinchlorür der Kaliumverbindung in der Zusammensetzung correspondirende Doppelverbindungen.

Acetyl-Platinchlorür-Ammoniak; $\text{AcPt}_2\text{Cl}_4 + \text{N}_2\text{H}_6$. Auflösungen von einer der beschriebenen Doppelverbindungen geben mit Ammoniak oder kohlsaurem Ammoniak versetzt citrongelbe Niederschläge, welche diese Verbindung darstellen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, die Auflösung kann ohne Zersetzung nicht abgedampft werden, sie löst sich in Alkohol und bleibt nach dem Verdampfen desselben unverändert zurück. Wird durch das Sonnenlicht und Wärme zersetzt. Kali entwickelt daraus Ammoniak.

Zersetzungsprodukte der Essigsäure und der essig-sauren Salze.

Aceton, seine Verbindungen und Zersetzungsprodukte.

Treibt man die Dämpfe von concentrirter Essigsäure durch eine mäsig glühende Porzellanröhre oder Röhre von Eisen, so wird sie vollständig, ohne Absatz von Kohle, in eine flüchtige, brennbare Flüssigkeit (*Aceton*) und in Gasarten zerlegt, welche Gemenge von Kohlenoxidgas, Kohlen-säure und Kohlenwasserstoff sind. In einer die dunkle Rothglühhitze übersteigende Temperatur zerlegt sich die Essigsäure in ein brenzlich riechendes, braun gefärbtes Oel und in brennbare Gasarten unter Absatz von Kohle. Unterwirft man ein essigsaures Salz, dessen Basis ein Metalloxyd ist, was in der Glühhitze Kohlen-säure zurückbehält, essigsaures Natron, Kali, Baryt, der trocknen Destillation, so zerlegt es sich in ein zurückbleibendes kohlen-saures Salz und in Aceton. Bei Oxiden, welche die

sirt, bis ihr Siedpunkt constant bleibt. — *Eigenschaften*: Wasserhelle, farblose Flüssigkeit, von durchdringendem, eigenthümlichem, etwas brenzlichem Geruch, von 0,7921 spec. Gewicht, siedet bei $55,6^{\circ}$ C., das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 2,022 (*Dumas*).

Das Aceton besitzt einen heissenden, pfeffermünzähnlichen Geschmack, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss; aus der wässerigen Mischung scheidet sich Aceton ab, wenn sie mit Kalihydrat, Chlorcalcium und anderen Salzen in Berührung gebracht wird, die sich im Aceton nicht lösen. Aus einer alkoholischen Auflösung von Chlorcalcium scheidet sich das Chlorcalcium kristallinisch ab, wenn sie mit hinreichendem Aceton gemischt wird.

Bei Berührung von Aetzalkalien mit Luft und Aceton wird Sauerstoffgas mit Schnelligkeit absorhirt und unter andern nicht untersuchten Produkten ein brauner harzähnlicher Körper gebildet. Mit unterchlorigsaurem Kalk erwärmt zerlegt es sich unter Bildung von Kohlensäure in Formylchlorid. Durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure erleidet das Aceton eine Zersetzung.

Das Aceton ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Bei der Darstellung des Acetons bildet sich als secundäres Zersetzungsprodukt, namentlich bei der Destillation von unreinen, brenzlich öligen, essigsauren Salzen, ein ölarziges Produkt, was bei den Rectifikationen des Acetons im Destillirgefäße bleibt. Es ist von *Kane* analysirt und mit dem unpassenden Namen *Dumasin* belegt worden. Der Geruch dieses brenzlichen Oels ist unangenehm, der Geschmack brennend, es siedet bei 120° , ist im unreinen Zustande braun, im reinen farblos; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{10}H_{16}O$ ausgedrückt, das spec. Gewicht seines Dampfes ist 5,204, wonach seine Formel 2 Vol. entspricht.

Ueber die chemische Natur des Acetons ist man nicht im Klaren; es enthält die Elemente von 1 At. kohlensaurem Aethyloxid plus 1 At. Hydracetyl (ölbildendem Gas) $C_2H_4O_2$ oder von 1 At. essigsaurem Aethyloxid plus 1 At. Hydracetyl. Nach *Kane* ist das Aceton ein dem Alkohol ähnlicher Körper, nämlich das Hydrat eines organischen Oxids, welches nach der Formel $C_6H_{10}O + H_2O$ zusammengesetzt ist.

Durch Destillation des Acetons mit rauchender Schwefelsäure erhielt derselbe, neben einer Menge von andern Produkten, schwefeliger Säure etc., einen Körper, den er nach der Formel C_6H_8 (oder vielleicht nach einer richtigern Berechnung der Resultate seiner Analyse nach der Formel $C_{12}H_{18}$) zusammengesetzt fand. *Kane* nennt diesen Körper *Mesitylen*.

Durch Behandlung mit Phosphorchlorid entstand eine Verbindung $C_6H_{10}Cl_2$ (*Mesitylchlorid*), welche mit Kalilauge sich in Chlorkalium und einen neuen Körper $C_6H_{10}O$ (*Mesityloxid*) zerlegte, welcher von dem Aceton auf eine ähnliche Weise abweicht, wie der Alkohol vom Aether, insofern er die Elemente des Acetons minus 1 At. Wasser enthält. Durch Sättigung einer Mischung von Aceton und rauchender Schwefelsäure mit Kalk erhielt er eigenthümliche Salze, welche die Elemente der Schwefelsäure und des Mesityloxids, $C_6H_{10}O$, enthielten. Der theoretische Ausdruck der Versuche von *Kane*, welche denen von *Dumas* und *Peligo*t über das Cetyl nachgebildet sind, scheint aber der wahren Constitution des Acetons nicht zu entsprechen.

Die Ansicht über die Constitution des Alkohols, als des Hydrats eines organischen Oxids von basischen Eigenschaften, erhält die bestimmteste Richtung dadurch, daß der Aether, wenn er aus einer seiner Verbindungen abgeschieden wird, die Fähigkeit besitzt, Wasser wieder aufzunehmen und damit wieder Alkohol zu bilden. Aus keiner der von *Kane* beschriebenen Verbindungen, welche aus Aceton dargestellt sind, ist man aber im Stande das Aceton wiederherzustellen. Der Aether ist ein Oxid, weil er sich mit Säuren zu gleichen Atomgewichten verbindet; er bildet Doppelsalze, worin 1 Atom Säure von dem Aethyloxid, das andere Atom von einem Metalloxid neutralisirt ist. Weder das Aceton noch das Mesityloxid gehen Verbindungen ähnlicher Art ein. In den Verbindungen des sogenannten Mesityloxids mit Schwefelsäure hat die Säure ihre ganze

Sättigungscapacität unverändert beibehalten; das Mesityloxid kann darum nicht als Basis, sondern muß in dem nemlichen Zustande darin vorhanden seyn, wie die Benzoesäure in der Benzoeunterschwefelsäure. In dem *Metaceton* hat ferner *Fremy* einen Körper beschrieben, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Mesityloxid *Kane's* besitzt, aber sehr wesentlich durch seine Eigenschaften davon abweicht. Es ist gänzlich unerforscht, in welcher chemischen Beziehung beide zu dem Aceton stehen.

Wir begnügen uns, diese von *Kane* entdeckten Verbindungen zu beschreiben, ohne die Ansichten zu theilen, nach welchen sie benannt wurden.

Mesitylen. Formel: C_6H_8 . — **Darstellung:** Aceton wird mit $\frac{1}{2}$ Vol. rauchender Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Auf dem Destillat, welches reich an Essigsäure ist, schwimmt ein gelbliches Oel, was mit Wasser gewaschen, sodann rectificirt wird. Die ersten übergehenden Portionen enthalten Aceton, was sich im Wasserbade entfernen läßt; bei $135,5^\circ$ (dem Siedpunkte des Mesitylens) destillirt der neue Körper rein über, zuletzt kommt eine andere Materie von ähnlicher Beschaffenheit, aber höherem Siedpunkt. — **Eigenschaften:** Farblose, öartige Flüssigkeit von mildem Knoblauchgeruch, leichter als Wasser, entzündlich, mit weißer, rufsender Flamme verbrennend, wird nicht von Alkalien angegriffen, verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor ähnlich dem Benzol. Enthält nach seiner Formel die Elemente von 2 At. Aceton minus 2 At. Wasser, was seine Bildung erklärt. (*Kane* erhielt im Mittel von drei Analysen 89,602 Kohle und 10,41 Wasserstoff, die Formel C_6H_8 gibt 90,19 C und 9,81 H.)

Mesitylovid. Formel: $C_6H_{10}O$. — **Darstellung:** Man versetzt eine Auflösung von Mesitylchlorid in Alkohol mit Aetzkali so lange, bis alkalische Reaction bemerkbar ist, und mischt die Flüssigkeit mit ihrem 6 bis 8fachen Volumen Wasser. Die sich abscheidende öartige Flüssigkeit wird abgenommen und durch Rectifikation und Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt. — **Eigenschaften:** Klare, farblose Flüssigkeit von aromatischem, der Pfeffermünze ähnlichen Geruch; sie siedet bei 120° , ist leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender rufsender Flamme.

Mesitylchlorid. Formel: $C_6H_{10}Cl_2$. — Kann nicht durch direkte Einwirkung von Salzsäure auf Aceton oder auf die vorherbeschriebene Verbindung erhalten werden. Sättigt man Aceton mit salzsaurem Gas, so erhält man eine dunkelgefärbte, sehr schwere Flüssigkeit, welche mit Wasser in Berührung oder durch Destillation in Salzsäure, Aceton und andere Produkte zerfällt. — **Darstellung:** Man setzt 2 Th. Phosphorchlorid in kleinen Portionen zu 1 Theil Aceton, mit der Vorsicht, letzteres mit kaltem Wasser zu umgeben, und vermischt die Auflösung mit 3 — 4 Volumen Wasser, wo sich Mesitylchlorid abscheidet. Es wird mit wenig Wasser gewaschen und durch Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt. — **Eigenschaften:** Oelartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, wird durch die Wärme in Salzsäure und Mesitylen (?) zersetzt. Unter vielen Analysen lieferte nur eine mit der Theorie übereinstimmende Resultate, sie gab 47,27 Kohlenstoff, 6,76 Wasserstoff und 45,88 Chlor.

Mesityljodid kann, wiewohl niemals rein, durch Zusammenbringen von Iod, Phosphor und Aceton erhalten werden. Bei der Destillation einer solchen Mischung geht Iodwasserstoffsäure und eine schwere, durch freies Iod braungefärbte, öartige Flüssigkeit über, von dem Geruch des Aethyljodids; mit verdünnter Kalilauge wird sie farblos, färbt sich aber schnell wieder bei Einwirkung der Luft; wird wie das Mesitylchlorid durch Wärme zerlegt. Der Rückstand der Destillation enthält *Mesitylunterphosphorige Säure* und eine andere in gelben glänzenden Schuppen sich absetzende Iodhaltige Substanz, die *Kane Pteyljodid* nennt.

Mesityloxid-Platinchlorür. *Metacechlorplatin* nach *Zeise*. Formel nach *Zeise*: $C_6H_{10}O, PtCl_2$. Mit diesem Namen kann man einen Körper

bezeichnen, der von Zeise durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Aceton zuerst erhalten worden ist. 1 Theil Platinchlorid in $2\frac{1}{2}$ Aceton gelöst giebt bei der Destillation und Cohobation Salzsäure und einen ätherartigen Körper, welche übergehen, und einen sauren, braungefärbten Rückstand, welcher die neue Verbindung neben andern harz- oder theerartigen Produkten enthält. Zur Darstellung derselben wird der Rückstand mit Wasser oftmals ausgewaschen, wo ein brauner, pechartiger Körper ungelöst zurückbleibt, welchen Zeise *Platinharz* nennt. Die wässerigen Auflösungen, oder das Waschwasser, trüben sich nach einiger Zeit, es bilden sich darin, vom Boden des Gefäßes an, eine Menge gelber Kristalle, welche die Verbindung darstellen; verdampft man die Flüssigkeit, aus der sie sich abgesetzt haben, im luftleeren Raume über Schwefelsäure und behandelt den Rückstand wie vorher, so erhält man noch mehr davon. Durch Auflösung und Kristallisation aus salzsäurehaltigem und reinem Aceton wird er frei von braunfärbenden Materien erhalten.

Die Verbindung ist schwefelgelb und stellt sich in kleinen nicht bestimmbaren Kristallen dar, fast geruchlos, verliert bei 100° und im Vacuo nichts am Gewicht, verbrennt an der Luft erhitzt mit grüner Flamme und hinterläßt silberweißes Platin; in einer Retorte erhitzt erhält man Salzsäure, einen eigenthümlich riechenden Dampf, der sich zu einem öligen Körper condensirt; es bleibt kohlehaltiges Platin. In Wasser ist er wenig mit gelber Farbe löslich, die Auflösung wird beim Kochen zersetzt; in Alkohol wenig, in Aether unlöslich. Löst sich in kochender Salzsäure ohne Veränderung, in Kalilauge mit brauner, in Chlorkalium und Kochsalzlösung mit gelber Farbe.

Die Mutterlauge, aus der sich die Kristalle des Mesityl-Platinchlorürs abgesetzt haben, trübt sich bei der Destillation, es entsteht eine Gasentwicklung, und indem die Flüssigkeit klar und farblos wird, schlägt sich ein schwarzes flockiges Pulver nieder, was sich beim Erhitzen mit Explosion entzündet. Zeise nennt es *Pyraceptatin*. Das sog. Platinharz ist spröde wie Harz, von glasigem Bruch, pulverisirbar, in der Wärme weich und knetbar, verbrennt mit Flamme und hinterläßt Platin; löslich in Kalilauge und Aceton vollständig, in Aether und Alkohol theilweise. Zeise bezeichnet es mit *Chloraceptatin*.

Verhalten des Acetons zu Sauerstoffsäuren.

Mesitylschwefelsäure.

Bei der Vermischung von Aceton mit 2 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure entsteht starke Erhitzung unter Entwicklung von schwefeliger Säure. Setzt man zu dieser Mischung Wasser und neutralisirt sie mit Baryt oder Kalk, so erhält man schwefelsauren Kalk oder Baryt und ein lösliches Kalk- oder Barytsalz. Das Kalksalz ist schwierig kristallisirbar, zértheilich, für sich erhitzt entzündet es sich und hinterläßt Gyps; von schwacher alkalischer Reaction, es ist nach der Formel $\text{SO}_3, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CaO zusammengesetzt. Das Barytsalz kristallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, wird beim Erhitzen braun und hinterläßt nach der Calcination schwefelsauren Baryt; seine Formel ist $\text{SO}_3, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}, \text{BaO}$. Beim Erhitzen verliert das Kalksalz $\frac{1}{2}$ At. Wasser.

Wird zu 2 Vol. Aceton 1 Vol. Vitriolöl gesetzt und diese Mischung nach dem Zusatz von Wasser mit Kalk neutralisirt, so erhält man ein neues Kalksalz, ähnlich dem beschriebenen, aber es enthält im kristallisirten Zustande auf dieselbe Menge von Schwefelsäure und Kalk doppelt soviel Aceton $\text{SO}_3, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2, \text{CaO}$.

Eine Isolirung der in diesen Salzen enthaltenen Säure gelang nicht; wird die Basis davon getrennt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen schwarz wird, freie Schwefelsäure enthält und nach schwefeliger Säure und Mesityloxid riecht.

Starke Salpetersäure, mit ihrem doppelten Volum Aceton gemischt und erwärmt, verursacht eine sehr heftige Zersetzung; wird diese durch äussere Abkühlung gemässigt und gießt man nach Beendigung der Reaction kaltes Wasser hinzu, so scheidet sich eine schwere, bläsgelbe Flüssigkeit ab, welche nach Kane zwei Materien enthält, wovon die eine dünnflüssig die andere dickflüssig ist. Bei stärkerer Einwirkung der Salpetersäure erzeugt sich vorzugsweise die letztere, welche Kane Mesityl-Aldehyd nennt, bei schwächerer die erstere, der er den Namen salpétrigsaurer Pteleyoxid gegeben hat. Kane vermuthet, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure 2 At. Sauerstoff derselben an 4 At. Wasserstoff des Acetons treten, wodurch 2 At. Wasser und die Verbindung $N_2O_5 + C_6H_6O$ gebildet werden. Die Analyse gab darüber keinen Aufschluss. Das salpétrigsaurer Pteleyoxid ist schwerer wie Wasser und wird davon zersetzt; es löst sich in Alkalien mit brauner Farbe; Papier damit getränkt glimmt nach dem Trocknen beim Anzünden wie Feuerschwamm; in der Flamme einer Lampe erhitzt zerlegt es sich mit einer heftigen Explosion; kann ohne Zersetzung nicht destillirt werden, verträgt aber 100° , ohne zu verdampfen.

Das Mesitylaldehyd, $C_6H_8O_2$, entsteht, rein, wenn Mesitylen mit Salpetersäure gekocht wird, solange noch eine Einwirkung bemerkbar ist; es ist eine röthlichgelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, von süßlichem, durchdringendem Geruch, schwerlöslich in Wasser, leicht in Alkalien mit gelbbrauner Farbe, absorbirt trocknes Ammoniak, damit eine braune harzähnliche Masse bildend, die sich in Wasser löst und bei vorsichtigem Abdampfen Kristalle bildet; salpétrisaures Silberoxid wird bei Zusatz von Kalilauge davon gefällt und beim Erwärmen damit reducirt, eine Eigenschaft, welche allen nichtsauren organischen, löslichen Materien unter diesen Umständen angehört. Dieser Körper entsteht mithin nach Kane durch einfache Aufnahme von 2 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure, die an das Mesitylen treten, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

Gläserne Phosphorsäure (Metaphosphorsäure?) löst sich in Aceton unter Erhitzung und Bräunung; bei Neutralisation mit einer Basis erhält man ein lösliches Salz. Das Natronsalz kristallisirt in feinen rhomboidalen Tafeln, die an der Luft durch Verlust von Wasser undurchsichtig werden. Für sich erhitzt schmelzen sie in ihrem Kristallwasser, werden weifs, zuletzt schwarz, und hinterlassen 48,8 p. c. phosphorsaures Natron (pyrophosphorsaures Natron?).

Mesitylunterphosphorige Säure. Formel des Barytsalzes: $P_2C_6H_{12}O_3$, BaO. — Der Rückstand von der Destillation eines Gemenges von Iod, Aceton und Phosphor erstarrt, bei überschüssig vorhandenem Phosphor, zu einer Masse amianthähnlicher Kristalle, welche in Wasser löslich sind und damit von einer gelben kristallinischen Materie getrennt werden können, die sich mit hierbei erzeugt. Die wässrige Auflösung der weissen Kristalle schmeckt sauer und zugleich bitter; mit kohlensaurem Baryt neutralisirt giebt sie ein unlösliches und ein lösliches Salz, welches letztere nach der Concentration und Erkalten zu einer kristallinischen Masse gesetzt. Diese Masse ist ein Gemenge von Iodbarium mit mesitylunterphosphorigsaurem Baryt, welche beide durch Kochen mit Alkohol getrennt werden; es löst sich in diesem Falle das Iodbarium auf und die Mesitylverbindung bleibt zurück; sie hat durch diese Behandlung ihre Löslichkeit zum grossen Theil verloren und stellt weisse kristallinische Körner dar, welche ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind. Beim Erhitzen entzündet es sich, brennt mit reiner Phosphorflamme, der schwarze Rückstand wird bei der Calcination zu weifsem phosphorsaurem Baryt. Mit Salpetersäure erwärmt entsteht eine sehr heftige Reaction. Kane erhielt in der Analyse dieses Körpers 19,44 — 20,40 Kohlenstoff und 3,65 — 4,00 Wasserstoff. Der Phosphor wurde nicht bestimmt. Auf Iod wurde das Salz nicht untersucht. Durch Salpetersäure oxidirt gab es 74 — 75 p. c. phosphorsaurer Baryt, enthaltend 43,8 — 44 p. c. Baryt, woraus hervorgeht, dafs darin

auf 4 At. Baryt 6 At. Phosphor anstatt 8 At., wie in der Formel von Kane angenommen, enthalten sind. Der Formel nach sollte es enthalten 43,8 Baryt, 18 Phosphor, 21 Kohlenstoff, 3,5 Wasserstoff und 13,7 Sauerstoff. Nach Versuchen von *Plantamour* konnte diese Verbindung nicht wieder erhalten werden.

Zersetzungsprodukte des Acetons und Mesitylens durch Chlor.

Aceton, durch welches man solange trocknes Chlorgas leitet, als noch Entwicklung von Salzsäure bemerklich ist, verwandelt sich in eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von unerträglich durchdringendem Geruch und 1,33 spec. Gewicht; auf die Haut gebracht zieht sie Blasen und siedet bei 126° (*Kane*), wobei sie unter Freiwerden von Salzsäure sich zersetzt. Durch Alkalien und concentrirte Schwefelsäure erleidet sie keine merkbare Veränderung. Nach der Analyse von *Dumas*, welche *Kane* bestätigt hat, drückt die Formel $C_6H_8Cl_4O_2$ ihre Zusammensetzung aus, wonach sie in 100 Th. 28,86 Kohlenstoff, 3,13 Wasserstoff, 55,48 Chlor und 12,53 Sauerstoff enthält. (In einer nur einmal angestellten Analyse erhielt *J. L.* 28 Kohlenstoff, 2,8 Wasserstoff, 52,6 Chlor und 16 Sauerstoff.)

Diese Materie, welche *Kane* *Mesitylchlorat* nennt, löst sich in warmer überschüssiger Kalilauge, es entsteht Chlorkalium und eine Säure, welche lösliche Salze mit fast allen Metalloxiden liefert; sie ist nicht näher untersucht.

Pteyleylchlorid. Formel: $C_6H_6Cl_2$. — Leitet man Chlorgas in Mesitylen, so entweicht Salzsäure und der Rückstand erstarrt nach der Sättigung mit Chlor zu einer kristallinischen Masse; mit kochendem Aether behandelt löst sich das feste Produkt auf und kristallisirt daraus beim Erkalten. Die erhaltenen Kristalle sind *Pteyleylchlorid*; sie werden durch neue Kristallisationen gereinigt. Das *Pteyleylchlorid* ist in seiner äusseren Beschaffenheit den Krystallen des käuflichen schwefelsauren Chinins sehr ähnlich; es ist unlöslich im Wasser und unzersetzbar durch Kalihydrat, in wässriger oder alkoholischer Lösung; in einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt es sich ohne Zersetzung, und kann in trockenem Ammoniakgas ohne Veränderung sublimirt werden. *Kane's* Analyse lieferte ihm 49,15 bis 50,66 Kohle und 4,0 bis 4,34 Wasserstoff; das Chlor wurde nicht bestimmt. Der obigen Formel nach sollte dieser Körper 48,87 Kohle, 3,99 Wasserstoff und 47,14 Chlor enthalten. Es ist merkwürdig, daß Chlor und Salpetersäure sich verschieden gegen das Mesitylen verhalten.

Pteyleyljodid nennt *Kane* die gelbe glimmerähnliche Materie, welche bei der Wiederauflösung des Rückstandes von der Destillation von Aceton mit Phosphor und Iod erhalten wird; sie besitzt alle Eigenschaften des *Formyljodids*, mit dem einzigen Unterschied, daß sie nahe bei Glühhitze unverändert sublimirbar ist. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt.

Die Zusammensetzung der in dem Vorstehenden beschriebenen Verbindungen ist als der Ausdruck einer Vorstellung zu betrachten; sie verdienen ohne Ausnahme eine neue und gründlichere Untersuchung.

Alkarsin.

Synonyme: *Cadet'sche Flüssigkeit.* Formel: $C_4H_{12}OAs_2$. (Nach *Dumas* $C_4H_{12}As_2$) — **Darstellung:** Gleiche Gewichtstheile essigsäures Kali und arsenige Säure (1 \mathcal{W} von jedem) werden im Sandbade in einer Glasretorte mit angefügtem mit Eis umgebenem Kühlapparate langsam bis zum Rothglühen erhitzt. Es entwickeln sich hierbei Kohlensäure und wenig brennbare Gase, es sublimirt Arsen und in der Vorlage schwimmen auf übergegangenem Arsen zwei Flüssigkeiten, von denen die untere Alkarsin und eine andere schwer flüchtige arsenhaltige Flüssigkeit enthält, die obere aus einer Auflösung von Alkarsin in Aceton, Wasser und Essigsäure besteht. Aus 500 Grm. arseniger Säure erhält man etwa 150 Grm. unreines Alkarsin. Zur Reinigung wird es von der oberen Schicht getrennt,

getrennt, mit Wasser geschüttelt und gewaschen, um es von allem Aceton und Essigsäure zu befreien, sodann über trocknes Kalihydrat in einer sauerstofffreien Atmosphäre rectificirt. Durch eine neue Destillation über Kalk oder Baryt erhält man es wasserfrei.

Eigenschaften: Farblose, wasserhelle, ätherartige Flüssigkeit von bedeutendem Lichtbrechungsvermögen (1,762), siedet nach einer annähernden Bestimmung bei etwa 150° , erstarrt unter -23° zu weissen, seidenglänzenden Schuppen; das gefundene spec. Gewicht seines Dampfes ist 7,18. (Nach der Formel $C_4H_{12}As_2O$ enthält 1 Vol. Alkarsindampf $\frac{1}{2}$ Vol. Arsendampf, 2 Vol. Kohlenstoff, 6 Vol. Wasserstoff, $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff. Das berechnete spec. Gewicht sollte hiernach 7,828 seyn, nach der Formel $C_4H_{12}As_2$ erhält man für 1 Vol. die Zahl 7,278.)

Der Geruch des Alkarsins erinnert an den des Arsenwasserstoffs, er ist im höchsten Grade widrig, sein Dampf reizt die Augen zu heftigem Thränen, auf die Haut gebracht verursacht es heftiges Jucken; der Geschmack ist dem Geruch ähnlich; innerlich genommen wirkt es als heftiges Gift.

In Wasser ist das Alkarsin wenig löslich, mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Bei freiem Zutritt der Luft oder Sauerstoff entzündet es sich von selbst und brennt mit einer blassen Flamme, weisse dicke Nebel bildend; in einem offenen Gefässe mit Wasser bedeckt verschwindet das Alkarsin nach und nach vollständig, in beiden Fällen wird als das bemerkenswertheste Produkt *Alkargen* gebildet; es löst sich in Kalilauge zu einer braunen Flüssigkeit, und in verdünnter Salpetersäure ohne Gasentwicklung, beim Erhitzen erfolgt Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure und in Chlorgas und Bromgas entzündet es sich. Phosphor, Schwefel und Iod lösen sich darin auf, das letztere zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich Kristalle absetzen, die bei Zusatz von mehr Iod verschwinden. Mit Schwefelsäurehydrat bildet es eine in feinen Nadeln kristallisirbare Verbindung, welche im Wasser löslich ist. Kalium damit zusammengebracht verliert nach einiger Zeit seinen metallischen Glanz, später entwickelt sich Gas und es entsteht ein dicker weisser Brei, beim Erhitzen erfolgt eine heftige Zersetzung mit Feuererscheinung. In einer Auflösung von Quecksilberchlorid löst es sich auf unter Bildung eines weissen dicken Niederschlags, der sich in der Wärme unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür löst und nach dem Erkalten in seidenglänzenden kristallinischen, in Wasser schwerlöslichen, Schuppen wieder niederfällt. Die wässrige Lösung bildet mit salpetersaurem Silberoxid einen kristallinischen salpetersäurehaltigen Niederschlag. Quecksilberoxid- und Quecksilberoxidsalze werden davon reducirt. Die Bildung von Alkargen bei Anwendung aller Mittel den Arsengehalt in der Analyse in Arsensäure zu verwandeln, und die Unzersetzbarkeit dieser Materie durch die nemlichen Substanzen, machte die Arsenbestimmung des Alkarsins unzuverlässig; *Bunsen* erhielt in einem Versuche nur 64,2 p. c. Diese Umstände sind die Ursachen des Zweifels, den man über seine Constitution hegen muss. Es verdient noch bemerkt zu werden, dass das Alkarsin nach der Formel $C_{12}H_{56}As_6$ die Elemente von *Kane's* Mesityl (C_6H_{10}), Mesitylen (C_6H_8) und Arsenwasserstoff ($3As_2H_6$) enthält.

Chlorarsin. Wahrscheinliche Formel: $C_4H_{12}As_2Cl_2$ *Bunsen*. — Bei Destillation des Alkarsins mit Chlorwasserstoffsäure erhält man ein dünnflüssiges Fluidum, von höchst ekelhaftem Geruch, schwerer wie Wasser, welches bei $109,3^{\circ}$ siedet und bei -41° noch nicht fest wird. An der Luft erhitzt entzündet sich sein Dampf. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt es sich in der Luft in einen kristallisirbaren im Wasser löslichen Körper. In Chlorgas gebracht entzündet es sich; in Alkohol und Säuren löslich, von Aether und Wasser wird es nicht aufgenommen. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Salzsäure, mit Quecksilberchlorid vermischt entsteht eine in seidenglänzenden Blättchen kristallisirende Verbindung, dieselbe, welche das Alkarsin unter Ausscheidung von Quecksilber-

chlorür bildet. Mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt entsteht Chlorkalium und eine ätherartige Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, welche große Aehnlichkeit mit Hydrarsin hat. Bei schwacher Erwärmung mit Kupferoxid wird das Chlorarsin zerlegt. Bei der Bildung des Chlorarsins bemerkt man einen zinnoberrothen nicht flüchtigen Körper, welcher geruchlos ist, beim Erhitzen mit Selengeruch verbrennt, mit Salpetersäure sich entzündet und von keinem Auflösungsmittel unzersetzt aufgenommen wird, (*Erytrarsin*).

Sulpharsin entsteht durch Zersetzung von Alkargen vermittelst Schwefelwasserstoff oder durch Destillation von Chlorarsin mit Schwefelbarium. Aetherartige, höchst übelriechende, wasserhelle Flüssigkeit, schwerer wie Wasser und darin nicht löslich.

Iodarsin, *Bromarsin*, *Fluorarsin*, *Cyanarsin* können durch Destillation der entsprechenden Wasserstoffsäuren mit Alkarsin erhalten werden.

Alkargen. Formel: $C_4H_{14}As_2O_4 = AcO_3, As_2H_6 + aq$, nach *Bunsen* $C_4H_{14}As_2O_4$. Entdeckt von *Bunsen*. — *Darstellung*: Man läßt zu Alkarsin Luft oder Sauerstoffgas sehr langsam Zutreten; es ist gut anfänglich stark abzukühlen, um die Heftigkeit der Verbrennung zu mäßigen; es entsteht Alkargen, was aus der Flüssigkeit kristallisirt, arsenige Säure und ein ätherartiges, im Wasser lösliches, flüchtiges Produkt von unerträglichem Geruche (*Hydrarsin*). Zu Ende dieser Oxidation erstarrt das Ganze zu einer weissen oder bräunlichen Masse. Sie wird mit kaltem Wasser übergossen, worin sich Alkarsin und Hydrarsin lösen, der größte Theil der arsenigen Säure bleibt ungelöst zurück. Die Auflösung wird abgedampft bis sie zu einer festen Masse gesteht, durch starkes Pressen zwischen Löschpapier entfernt man den größten Theil des Hydrarsins, behandelt den trocknen Rückstand mit siedendem absoluten Alkohol, aus dessen gesättigter Lösung man nach dem Erkalten Kristalle erhält, die man von anhängendem Hydrarsin und arseniger Säure durch Pressen zwischen Löschpapier und durch neue Kristallisationen aus Alkohol oder mehrmaliges Abdampfen der wässerigen Auflösung im Wasserbade, wo Hydrarsin weggeht, reinigt. Die letzten Spuren von arseniger Säure entfernt man durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Eisenoxidhydrat in der Kälte und neue Kristallisationen des eisenoxidhaltigen Hydrarsins aus Alkohol. Aus den alkoholischen Mutterlaugen erhält man durch Zusatz von Aether eine neue Portion Kristalle.

Eigenschaften: Spröde, glasglänzende, vollkommen durchsichtige, farblose, wohlausgebildete, geschobene vierseitige Prismen, mit ungleicher, gegen die Seitenflächen schräg eingesetzter Zuschärfung; sie sind geruchlos, ohne hervorstechenden Geschmack, luftbeständig in trockner, zerfließlich in feuchter Luft, in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich, aus einer gesättigten heißen Auflösung in Alkohol durch Abkühlen kristallisirbar, in Aether unlöslich. Aus der alkoholischen Auflösung wird durch Aether Alkargen niedergeschlagen.

Das Alkargen besitzt eine schwach saure Reaction, verbindet sich mit den Alkalien zu gummiartigen, nicht in regelmäßigen Formen zu erhaltenden Verbindungen, löst Eisenoxidhydrat und Kupferoxidhydrat in der Wärme. Die Auflösungen werden beim Abdampfen wieder zersetzt, indem sich die Oxide davon trennen. Löslich in Schwefelsäurehydrat und daraus ohne Aenderung kristallisirbar, unzersetzbar durch wasserfreie Schwefelsäure. Durch Salpetersäure und Königswasser nur schwierig oxidirbar.

Das Alkargen schmilzt bei 200° unter theilweiser Zersetzung, und erstarrt in einer niederen Temperatur (90°) zu einer kristallinisch strahligen Masse; bei 230° bräunt es sich, stößt nach Alkarsin riechende Dämpfe aus und setzt Arsen und arsenige Säure ab.

Durch Behandlung mit Zinnchlorür, phosphorige und phosphatige Säure verwandelt es sich in Alkarsin unter Verlust von Wasser und Sauerstoff; durch Schwefelwasserstoff wird aus der wässerigen Lösung kein Schwefelarsen gefällt; sie trübt sich weißlich, es setzen sich beim Erwärmen

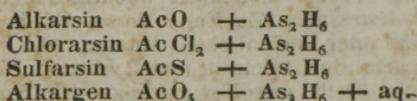
flartige Tropfen von Sulfarsin von starkem durchdringendem Lauchgeruch ab. Das Alkargen besitzt keine giftige Wirkung auf den Organismus.

	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
C_4	$= 305,6 - 17,84$	$C_4 = 305,6 - 16,67 - 16,97$		
H_{14}	$= 87,3 - 5,09$	$H_{14} = 87,3 - 4,76 - 4,88$		
O_4	$= 400,0 - 23,36$	$O_4 = 500,0 - 27,28 - 27,43$		
As_2	$= 920,0 - 53,71$	$As_2 = 920 - 51,29 - 50,72$		
	<u>1712,9</u> <u>100,00</u>	<u>1832,9</u> <u>100,00</u> <u>100,00</u>		

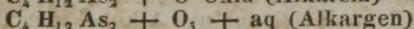
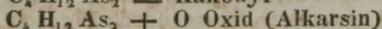
Cyanargen. Durch Destillation des Alkarsins mit Quecksilbercyanid erhält man eine sehr schön kristallisirende, der Osmiumsäure gleichende Verbindung, von welcher *Bunsen* vermuthet, dafs sie dem Alkargen analog zusammengesetzt sey. Der Geruch derselben ist höchst betäubend, Ohnmacht erregend; durch Zinnchlorür wird dieser Körper in Alkarsin und Cyanwasserstoffsäure zerlegt

Constitution der beschriebenen Arsenverbindungen.

Wenn der Beweis geführt ist, dafs das Alkarsin in der That in die Acetylreihe gehört und nicht ein Zersetzungsprodukt des Acetons mit arseniger Säure ist, so nehmen die beschriebenen Verbindungen folgende Form an:



Berzelius hält die Existenz von Arsenwasserstoff in diesen Verbindungen nicht für wahrscheinlich, er betrachtet das Alkarsin als das Oxid eines zusammengesetzten Radikals, *Kakodyl* (von $\kappa\alpha\kappa\omicron\varsigma$ und $\delta\delta\eta\varsigma$), wonach $C_4H_{12}As_2 = \text{Kakodyl}$



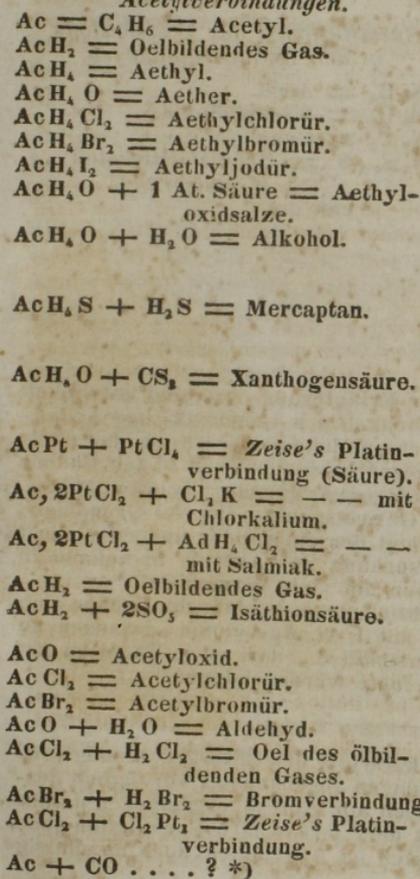
Nach *Bunsen* steht es in gewisser Beziehung zu dem Alkohol, wenn das Alkarsin als das Hydrat einer aus $C_4H_{10}As_2$ zusammengesetzten Verbindung angesehen wird. Nach der Formel $2C_4H_{10}As_2 + As_2O_3$ würde es in die Reihe der Acetonverbindungen gehören. Die Beschreibung dieser so merkwürdigen Arsenverbindungen ist aus *Dr. Bunsens* Abhandlungen und Privatmittheilungen entnommen.

Constitution des Aethers und seiner Verbindungen.

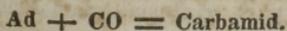
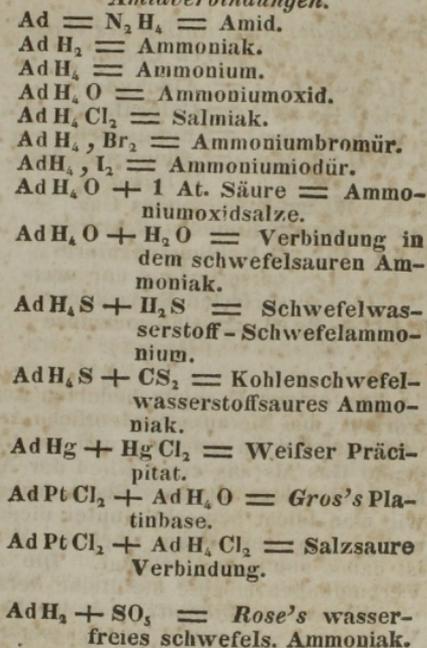
Der Aether und das Ammoniak haben in ihren Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit, welche von *Dumas* und *Boullay* zuerst hervorgehoben wurde und die Ansicht über die Constitution der Ammoniaksalze, welche in Frankreich allgemein ist, wonach nämlich diese Verbindungen Wasser und Ammoniak als solches enthalten, war die Ursache, dafs man den Aether als das erste Hydrat des ölbildenden Gases (Hydracetylgas), den Alkohol als das zweite Hydrat etc. ansah. In Deutschland und andern Ländern betrachtete man im Gegentheil das zur Constitution gehörende Wasser in den sauerstoffsäuren Ammoniaksalzen als einen integrirenden Bestandtheil der Basis, man nahm an, dafs dieses Wasser mit dem Ammoniak Ammoniumoxid N_2H_4O bilde, und diese Ansicht ebnete gewissermassen einer andern den Weg, wonach die Existenz organischer Oxide, welche die Fähigkeit besitzen, Säuren zu neutralisiren, als ein nothwendiger Gegensatz zu den organischen Säuren höchst wahrscheinlich erschien, die man längst schon als Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Radikale zu betrachten geneigt war. Der Aether wurde in diesen Ländern als ein organisches Oxid angesehen, und diese Verschiedenheit der Ansichten erregte einen zehnjährigen Streit, als dessen unmittelbare Folge man die Entdeckung einer grossen Anzahl von Verbindungen betrachten kann, welche die Wissenschaft mit zahllosen wichtigen Beobachtungen bereicherten. Kein

Gebiet der organischen Chemie ist so gründlich und umfassend studirt worden, wie das der Aetherverbindungen, und jetzt, wo die Existenz organischer Oxide nicht mehr geleugnet wird, hörte damit die Aufrechthaltung der entgegengesetzten Meinung auf, ohne dafs man die Frage selbst als durch das Experiment entschieden betrachten kann. Vergleicht man nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft die Ammoniakverbindungen mit den Aetherverbindungen, so bemerkt man leicht, dafs die sich entgegenstehenden Ansichten im Grunde die nämlichen waren, man bekämpfte sich gegenseitig, weil man über die Interpretation der Erscheinungen nicht einig war. Die Aether- und Ammoniakverbindungen nehmen nämlich einerlei Form an, wenn das Amid als das unveränderliche Radikal der Ammoniakverbindungen und das Acetyl als der Ausgangspunkt der Aetherverbindungen angesehen wird. Die Verbindungen beider trennen sich nur insofern von einander, als man dem Acetyl die Fähigkeit zuschreiben mufs, Säuren zu bilden, eine Fähigkeit, welche das Amid nicht besitzt. Bezeichnet man mit Ad die Verbindung $N_2H_4 = \text{Amid}$ und mit Ac die Verbindung $C_2H_6 = \text{Acetyl}$, so haben wir:

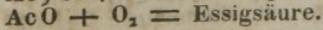
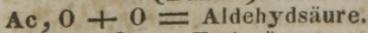
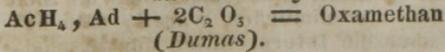
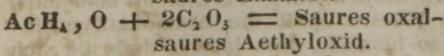
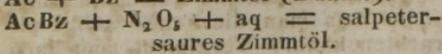
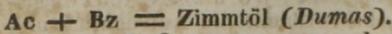
Acetylverbindungen.



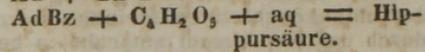
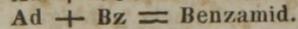
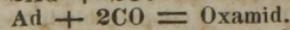
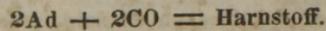
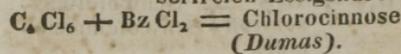
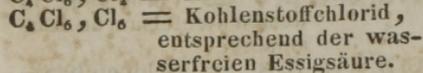
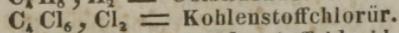
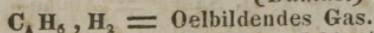
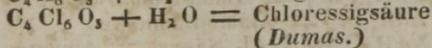
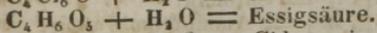
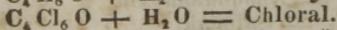
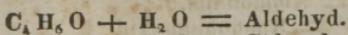
Amidverbindungen.



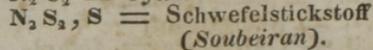
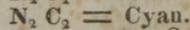
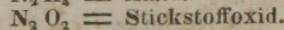
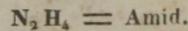
*) $Ac, CO = \text{Gewürznelkenkampfer (Dumas)? Santonin? (C}_5\text{H}_6\text{O) (Ettling),}$
 $Ac, 2CO = \text{Mannit} = C_6H_6O_2 + 4aq.$ Caffein, Asparagin und viele andere Materien lassen sich ebenfalls in die Acetylreihe bringen, obwohl mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit.



Produkte der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor.



Substitutionen des Wasserstoffs in den Amidverbindungen.



etc. etc.

Die obigen Formeln bedürfen keiner Erläuterung, sie sind entwickelt worden, um die ausserordentliche Aehnlichkeit der Ammoniak- und Aetherverbindungen zu zeigen, und die Ursache anzudeuten, warum das ölbildende Gas als das erste Glied der Aetherverbindungen von vielen Chemikern betrachtet wurde. Beide früher entgegenstehende Theorien haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkte einerlei Grundlage, und jede weitere Frage über die Wahrheit der einen oder andern Ansicht ist damit von selbst erledigt. Die Aufsuchung des Acetyls in bekannten Verbindungen möchte die Reihe derselben um viele vermehren.

Kane und *Malaguti*, von der Ansicht ausgehend, dass der Aether eine Verbindung sey von 4 At. Wasserstoff mit 1 At. Acetyloxid, gelangen zu ähnlichen Verbindungsreihen. Es ist ersichtlich, dass diese Theorien auf einen und denselben Ursprung zurückgeführt werden können.

In dem Folgenden werden die Zuckerarten und ihre Zersetzungsprodukte als Anhang zu den Aethylverbindungen abgehandelt, vorzüglich deshalb, weil der Alkohol und mit demselben alle Aethylverbindungen daraus entspringen, und weil die Ungewissheit über ihre wahre Constitution jede Anordnung nach systematischen Principien im Augenblick noch unzulässig macht.

Zucker.

Wenn man diejenigen Materien mit **Zucker** bezeichnet, welche der geistigen Gährung fähig sind, d. h. in einer eigenthümlichen Zersetzungsweise in Weingeist und Kohlensäure zerfallen, so gehören hierher der **Rohrzucker**, **Traubenzucker** (Stärkezucker, Honigzucker, Harnzucker), **unkristallisirbarer Zucker** oder **Schleimzucker**, **Milchzucker**, und eine von **Wiggers** in dem Mutterkorn aufgefundene Zuckerart, **Schwammzucker**.

Rohrzucker.

Formel: $C_{12}H_{18}O_9 + 2aq.$

Vorkommen: In dem Saft des **Zuckerrohrs**, des **Ahorns**, vieler **Rübenarten**, von **Juglans alba**, in den **Bataten**, der **Althäwurzel**, in den **Nectarien** vieler **Blüthen**, in den **Knollen** von **Lathyrus tuberosus** etc. etc.

§. 144. **Darstellung:** Durch **Kristallisation** aus **Pflanzensäften**, nach vorangegangener **Reinigung** und **Klärung** derselben durch **Behandlung** mit **Kalkmilch**, **Blut**, **Milch** etc. Die durch **schnelle Erkaltung** in **Zuckerhutformen** erhaltenen **feinen**, **gewaschenen**, nach dem **Trocknen** **zusammengebackenen** **Kristalle** liefern den **weißen** oder **Meliszucker**. Durch **langsame** **Kristallisation** **ausgebildete** **große** **Kristalle** heißen **Car-diszucker**.

Eigenschaften: **Farblose**, im **unreinen** **Zustande** **gelbe** oder **braune**, **durchsichtige**, **harte**, **leicht spaltbare**, **gescho-bene**, **vierseitige** und **unregelmäßig sechsseitige** **Prismen** mit **zweiflächiger Zuspitzung**, von **1,6065** **spec. Gewicht**, **leicht pulverisirbar**, beim **Reiben** im **Dunkeln** **leuchtend**, in **trockner** **Luft** **unveränderlich**, beim **Erhitzen** auf **180°** (**Peligo**) (**142° Proust**) zu einer **klebrigen**, **farblosen** **Flüssigkeit** **schmelzend**, welche nach **raschem** **Erkalten** zu einer **durchsichtigen**, **amorph**en **Masse** **erstarrt** (**Gerstenzucker**), die nach **langem** **Aufbewahren** **undurchsichtig** wird (**abstirbt**), und beim **Zerschlagen** **alsdann** die **gewöhnlichen** **Spaltungsflächen** der **Zucker-kristalle** **zeigt**. Bei **210—220°** **verwandelt** sich der **Zucker** **unter** **Verlust** von **3** **Atomen** **Wasser** in **Caramel**, in **höherer** **Temperatur** **erhält** **man** **brennbare** mit **kohlensaurem** **Gas** **gemischte** **Gasarten**, **brenzliches** **Oel**, **Essigsäure**, **unter** **Rücklassung** von $\frac{1}{4}$ **Kohle** (**Crushank**).

Der **Rohrzucker** **löst** sich in $\frac{1}{3}$ **kalt**em, in **heißem** **Wasser** in **allen** **Verhältnissen**; eine bei **110°** **gesättigte** **Auflösung** **erstarrt** beim **Erkalten** zu einer **weißen**, **festen**, aus **kleinen** **aneinanderhängenden** **Kristallen** **gebildeten** **Masse**; eine **kalte**, **gesättigte** **Auflösung** **besitzt** eine **dickflüssige**, **zähe** **Beschaffenheit** (**Zuckersyrup**), **wird** sie **längere** **Zeit** **hindurch** **bei** **einer** **ihrem** **Siedpunkte** **nahen** **Temperatur** **erhalten**, **so** **verliert** der **Zucker** **seine** **Fähigkeit** zu **kristallisiren**. Beim **Sieden** von **concentrirtem** **Zucker-syrup** **zerplatzen** die **Dampfblasen** der **dickflüssigen** **Beschaffenheit** der **Flüs-sigkeit** **wegen** mit einem **bemerkbaren** **Geräusch** (**bouillonement sèche**). **Zu-**

satz von $\frac{1}{20}$ Klee-, Citronen- oder Aepfel-Säure macht den siedenden Zuckersyrup augenblicklich dünnflüssig, er verliert dadurch seine Kristallisationsfähigkeit, ohne dass sie ihm durch Behandlung mit Alkalien wiedergegeben werden kann, er bleibt übrigens gährungsfähig. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (*Kirchhof*, *Pelouze*), mit Weinsäure (*Guibourt*) geht er in Traubenzucker über.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe; wird die überschüssige Säure mit Kreide entfernt, so bleibt eine Verbindung von Schwefelsäure zurück, welche beim Abdampfen sich schwärzt unter Entwicklung von schwefliger Säure (*Braconnot*); es entsteht hierbei *Zuckerschwefelsäure* (*Peligot*) und eine braune Materie von sauren Eigenschaften. Benetzt man Meliszucker mit concentrirter Schwefelsäure, so bemerkt man nach einiger Zeit eine sehr heftige Erhitzung, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ameisensäure. Der Zucker verwandelt sich in einen weichen Brei von kohlschwarzer Farbe, welcher mit Wasser ausgewaschen ein schwarzes kohliges Pulver hinterlässt. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt bildet sich durch Absorption von Sauerstoff Ameisensäure, und es schlägt sich eine braune im Wasser unlösliche Materie nieder, welche *Malaguti* für identisch mit dem durch Verwesung des Holzes entstehenden braunen Körper hält, dem man den Namen *Humus* oder *Humussäure* gegeben hat.

Salzsäure löst den Zucker leicht auf, beim Erwärmen entsteht ein dicker, schwarzer, harzähnlicher Brei. Durch Salpetersäure verwandelt er sich in Zuckersäure, Kleesäure und Kohlensäure. 100 Th. Zucker liefern nach *Cruishank* 54, nach *Thenard* über 67 Th. Kleesäure.

Wird Arsensäure zu Zuckersyrup gesetzt, so färbt sich das Gemenge nach einigen Stunden rosen- später purpurroth, zuletzt braun, man bemerkt den Geruch nach Essigsäure; Säuren und Alkalien verändern die Farbe nicht; fällt man alle Arsensäure durch Schwefelwasserstoff heraus, so bleibt eine bläsiggelbe Flüssigkeit von süßem Geschmack, welche durch essigsaures Bleioxid nicht gefällt wird (*Elsner*).

Der Rohrzucker löst kohlen-saures Kupferoxid und Grünspan zu Flüssigkeiten von grüner Farbe auf, aus denen Alkalien das Metalloxid nicht fallen. Kupferoxid- und Eisenoxidsalze verlieren nach Beimischung von Zucker ihre Fällbarkeit durch Alkalien (*H. Rose*), Kupferoxidhydrat löst sich nicht in reinem Zuckerwasser, wohl aber bei Zusatz eines löslichen Alkali's (*Peligot*) mit violetter Farbe. Beim Erhitzen aller dieser Auflösungen schlägt sich metallisches Kupfer oder Kupferoxidulhydrat, letzteres rein oder mit einer braunen in Ammoniak löslichen Materie verbunden, nieder, und in der rückständigen Flüssigkeit ist Ameisensäure enthalten (*Wöhler*). Beim Erhitzen einer Auflösung von Rohrzucker mit salpetersaurem Silberoxid schlägt sich ein schwarzes Pulver nieder; Quecksilber- und Kupferchlorid werden davon zu Chlorür reducirt, aus Goldchlorid wird unter denselben Umständen ein rothes Pulver gefällt.

Leitet man Chlorgas durch eine siedende Zuckerauflösung, so tritt Zersetzung ein, es entsteht Salzsäure und eine andere nicht kristallisirbare Säure (*Simonin*), Aepfelsäure? (*Chenevix*). (Diese Zersetzung ist sehr unvollständig *J. L.*) Zuckerpulver absorbiert langsam feuchtes Chlorgas und verwandelt sich in eine braune, salzsäurehaltende, zerfließliche Materie unter Entwicklung von Kohlensäure (*Priestley*, *Bouillon Lagrange*, *Vogel*). Trocknes Chlorgas über trocknen Zucker geleitet verändert ihn nicht (*J. L.*)

Der Zucker dient in der Haushaltung zur Conservation von vegetabilischen und animalischen Stoffen, deren Selbstzersetzung er verhindert; in der Pharmacie zur Bereitung von Syrupen, Latwergen etc. Mit andern Speisen genossen ist der Zucker nährend, für sich allein vermag er, bei der Abwesenheit alles Stickstoffgehalts, das Leben nicht zu unterhalten (*Magendie*).

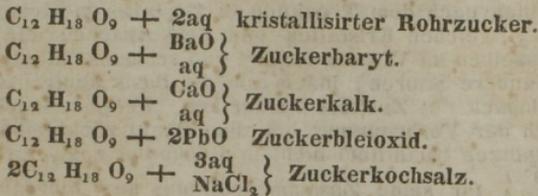
Biot hat gefunden, dass ein Strahl polarisirten Lichtes, wenn er durch eine Zuckerauflösung geht, in der Polarisationsebene eine Aufeinanderfolge von Regenbogenfarben zeigt, wenn man sie nach Rechts in einer kreisförmigen Drehung erhält.

Der Rohrzucker bildet mit Alkalien, Bleioxid und Kochsalz salzartige Verbindungen.

Der Rohrzucker löst sich sehr wenig in kaltem, in 80 Th. siedendem Alkohol, in 4 Th. Weingeist von 0,830 spec. Gew. Die Auflösung wird durch Aether gefällt.

Verbindungen des Rohrzuckers mit Basen.

Saccharate. Die Eigenschaft des Zuckers, sich mit Alkalien und Metalloxiden zu verbinden, namentlich seine Fähigkeit, in seiner Lösung eine bei weitem größere Menge Kalk aufzunehmen, als wie reines Wasser, so wie die Eigenschaften seiner Verbindungen, sind längst bekannt gewesen. Die Zusammensetzung seiner basischen Verbindung mit Bleioxid wurde durch *Berzelius* und *Peligt*, von letzterem die seiner Beryt- und Kalkverbindung, ausgemittelt. In diesen Verbindungen tritt an die Stelle des einen Atoms Wasser, welches der Zucker enthält, 1 At. der alkalischen Basis; die unlösliche basische Bleiverbindung enthält 2 At. Bleioxid.



Die Verbindungen des Zuckers mit den Alkalien lösen viele schwere Metalloxide wahrscheinlich zu Doppelverbindungen auf, von denen es bis jetzt nicht gelungen ist, sie in kristallinischem Zustande zu erhalten. Die alkalischen Salze in Auflösung ziehen an der Luft mit großer Schnelligkeit Kohlensäure an, wodurch der Zucker in Freiheit gesetzt wird und sein süßer Geschmack wieder hervortritt. Bei Ueberschufs von Alkali scheinen diese Auflösungen sich bei langem Aufbewahren zu zerlegen. *Braconnot* beobachtete, daß eine Auflösung von Zuckerkalk nach vier Jahren, in einem nicht hermetisch geschlossenen Gefäße aufbewahrt, einen weißen Niederschlag absetzte, der aus kohlenurem, kleesurem Kalk und einem andern Kalksalze bestand, dessen Säure nicht kristallisirbar ist, von sehr saurem Geschmack, welche Bleisalze in weißen, in freien Säuren löslichen Flocken niederchlägt. Kalkwasser wird ebenfalls von dieser Säure gefällt, der Niederschlag verschwindet bei Zusatz von Ueberschufs an Säure. *Braconnot* hält diese Säure für Aepfelsäure, was nicht sehr wahrscheinlich ist. Die Flüssigkeit, aus der sich die genannten Kalksalze abgesetzt hatten, enthielt unkristallisirbaren Zucker, sodaun eine andere Materie, die in Verbindung mit Kalk beim Zusatz von Alkohol als schleimige Masse gefällt wird. Zusatz von Schwefelsäure fällte daraus Gyps unter Entwicklung von Essigsäure. Beim Kochen des Zuckers in Kalilauge färbt sich die Auflösung gelb und braun, er scheint in Traubenzucker überzugehen, aus welchem das Kali durch Entziehung und Ersetzung von Wasser durch diese Base, eine eigenthümliche Säure bildet, die von *Peligt* *Kalzuckersäure* genannt wurde.

Der Zuckerstaub absorbiert 4,93 p. c. trocknes Ammoniakgas und verwandelt sich in eine dichte, biegsame, oberflächlich kristallinisch glänzende Masse, welche nach Ammoniak riecht. (*Berzelius*.)

Indig mit Zucker und Alkalien in Berührung löst sich darin zu farblosem Indig auf, während ein Theil des Zuckers in Ameisensäure übergeht (*Wöhler*).

Zuckerkalk. Bei Digestion einer Zuckerauflösung mit Kalkhydrat in der Wärme erhält man eine bitterlich alkalisch schmeckende Flüssigkeit, *Liebig organ. Chemie.*

welche auf 100 Zucker 50 (*Daniell*), 56 Th. (*Osann*) Kalk enthält. Beim Erhitzen zum Sieden trübt sie sich und gerinnt zu einem gallertartigen Kleister, welcher beim Erkalten wieder flüssig wird (*Lausonne*, *Lowitz*, *Osann*). Der Niederschlag ist neutraler Zuckerkalk ($C_{12}H_{18}O_9 + \begin{matrix} CaO \\ aq \end{matrix}$) (*Peligo*t), enthält 14 p. c. Kalk, und kann durch siedendes Wasser, in welchem er unlöslich ist, ausgewaschen werden. Man erhält dieselbe Verbindung durch Fällung der freien Zucker enthaltenden, Auflösung mit Alkohol. Die Auflösung des Zuckerkalks giebt abgedampft eine gelbe Masse von muscheligen Bruch; der Luft ausgesetzt bilden sich darin regelmäßige spitze Rhomboeder von wasserhaltigem kohlensaurem Kalk (*Pelouze*).

Zuckerbaryt. Beim Mischen einer Auflösung von 1 Th. Baryt in 3 Th. siedendem Wasser mit einem aus 2 Th. Zucker und 4 Th. Wasser bereitetem Zuckersyrup erstarrt die Mischung nach einigen Augenblicken zu einem kristallinischen Brei, dessen Consistenz sich noch vermehrt, wenn er an einem warmen Orte stehen gelassen wird. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser, wobei Zutritt von Kohlensäure zu vermeiden ist, erhält man die Verbindung nach dem Trocknen in Gestalt von kleinen, glänzenden, blätterigen, weichen Kristallen von dem Ansehen der Boraxsäure; die Auflösung desselben im Wasser reagirt und schmeckt alkalisch; Kohlensäure und alle andere Säuren, indem sie die Basis neutralisiren, stellen den süßen Geschmack des Zuckers wieder her. *Peligo*t, indem er bei der Analyse die nach der Verbrennung bei dem Baryt rückbleibende Kohlensäure ($\frac{1}{12}$ der ganzen Quantität) nicht in Rechnung zog, gab die Formel $C_{12}H_{18}O_9 + \begin{matrix} BaO \\ 2H_2O \end{matrix}$ für seine Zusammensetzung an; hiernach sollte die Verbindung 30,7 Baryt und 29,5 Kohlenstoff enthalten, die corrigirte Analyse giebt 31,6 Baryt und 30,58 Kohlenstoff, woraus die Formel $C_{12}H_{18}O_9 + \begin{matrix} BaO \\ aq \end{matrix}$ sich ergibt.

Zuckerbleioxid, basisches. Bleioxid löst sich in kochendem Zuckerwasser auf, aus der Auflösung bildet sich bald ein weißer Niederschlag, der mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet die Verbindung rein darstellt. Die Flüssigkeit, aus der sie sich abgesetzt hat, enthält eine andere lösliche Verbindung des Zuckers mit Bleioxid. Eine Auflösung von Zucker und essigsauerm Bleioxid, mit überschüssigem Ammoniak gemischt, läßt, an einem warmen Orte in einem verschlossenen Gefäße stehend, dieselbe Verbindung im kristallinischen Zustande fallen. Im luftleeren Raume getrocknet enthält die Verbindung 58,26 p. c. Bleioxid (nach *Berzelius* 0,99 p. c. mehr als die Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + 2PbO$ verlangt); bei 160 — 170° verliert diese Verbindung 1 At. Wasser. Nach *Peligo*t und *Berzelius* ist seine Formel alsdann $C_{12}H_{18}O_9 + 2PbO$, aber nach dem Letzteren enthält diese Verbindung keinen Zucker mehr, sondern Caramel. *Peligo*t hat aber durch wiederholte Untersuchungen bewiesen, daß die Bleioxidverbindung schon bei 100° getrocknet die von ihm angegebene Zusammensetzung besitzt, und daß man selbst aus der bei 170° getrockneten Materie kristallisirten Zucker darstellen kann.

Verbindung des Zuckers mit Salzen.

Eine Auflösung von 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Zucker setzt bei langsamem Abdampfen in trockner Luft zuerst Kristalle von Candiszucker ab, zuletzt erhält man aus der Mutterlauge wohlausgebildete Kristalle der Kochsalzverbindung; sie besitzen einen süßsalzigen Geschmack und sind zerfließlich in feuchter Luft. *Peligo*t.

Traubenzucker.

Der süße Geschmack der Weintrauben und der meisten Früchte, des Honigs etc. gehört dieser Zuckerart an; der Traubenzucker entsteht als

Transformationsprodukt aus dem Rohrzucker, der Stärke (*Lowitz*) und der Holzfaser (*Braconnot*), dem Milchzucker (*Vogel*) bei Behandlung derselben mit Säuren, aus der Stärke in der von selbst erfolgenden Zersetzung des Stärkekleisters (*Saussure*) bei Einwirkung des Weizenklebers (*Kirchhof*), des Malzes auf Stärke. Als Produkt einer Desorganisation in dem Harn der an Diabetes mellitus Leidenden.

Darstellung: 1) Aus *Weintrauben*. Der ausgepresste Saft von reifen Weintrauben wird mit Kreide neutralisirt, durch Eiweiß geklärt und zur Kristallisation abgedampft.

2) Aus *Rosinen* und *Honig*. Man zieht aus den zerriebenen Rosinen oder dem Honig durch kalte Behandlung mit starkem Weingeist den leichter darin löslichen Schleimzucker aus, presst stark aus, löst ihn in Wasser, behandelt die Lösung mit Kreide, klärt mit Eiweiß und kristallisirt. Der Honig scheint den Traubenzucker in einem eigenthümlichen Zustande zu enthalten; in den Bienenzellen selbst an einem trocknen Orte aufbewahrt bleibt er halbflüssig, durchsichtig und fadenziehend; wird er durch Schmelzung mit etwas Wasser von dem Wachs getrennt, so gerinnt die verdünnte Flüssigkeit nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse, deren feste Theile Traubenzucker sind.

3) Aus dem *Harn der Harnruhrkranken*. Man dampft ihn zur Kristallisation ab, wäscht ihn auf einem Filter mit kaltem Weingeist, löst den farblosen Rückstand in Wasser und kristallisirt aufs neue.

4) Aus *Milchzucker*. 100 Theile Milchzucker, 400 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäure werden 3 bis 4 Stunden lang in einer der Siedhitze nahen Temperatur erhalten, die Schwefelsäure wird durch kohlen sauren Baryt oder Kalk hinweggenommen, die klare Flüssigkeit zum Syrup abgedampft, wo sie nach einigen Tagen kristallisirt.

5) Aus *Stärke*. a) durch *Schwefelsäure*. Kleberfreie Stärke (am besten Kartoffelstärke) wird mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ Schwefelsäurehydrat und 4 Wasser 6 bis 36 Stunden lang gekocht unter Erneuerung des verdampften Wassers; unter erhöhtem Druck (wodurch die Temperatur der Flüssigkeit steigt) geht die Verwandlung schneller vor sich und der Zusatz der Schwefelsäure kann vermindert werden. Läßt man die mit Wasser zum dünnen Brei angerührte Stärke in die kochende verdünnte Schwefelsäure fließen, so verliert sie sehr schnell die kleisterartige Beschaffenheit, die sie anfänglich annimmt, und bei großen Massen reicht die Verhinderung der Abkühlung hin, um nach 10 bis 12 Stunden ruhigen Stehens die Verwandlung der Stärke in Traubenzucker zu bewirken. b) Durch *Malz*. Ein Auszug von gekeimtem Getreide (Malz) zu Stärkekleister gebracht, benimmt ihm nach einigen Augenblicken seine dickflüssige gallertartige Beschaffenheit, bei hinreichendem Malz geht die Verwandlung in Zucker vor sich, wenn man das Gemisch mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 70 bis 75° erhält; auf 6 Th. gekeimte Gerste erhält man im Durchschnitt 25 Th. Traubenzucker. Die Verwandlung der Stärke im Traubenzucker ist als vollendet zu betrachten, wenn die Flüssigkeit durch Iod keine Farbe mehr annimmt und durch essigsäures Bleioxid oder Alkohol nicht mehr gefällt wird.

6) Aus *Holzfaser*. Zu 12 Th. Leinwand oder Papier mischt man in kleinen Portionen 17 Th. Schwefelsäurehydrat (*Braconnot*) (oder besser 5 Th. Schwefelsäure und 1 Wasser (*Vogel*)) aufs innigste, wobei sorgfältig Erhitzung zu vermeiden ist, überläßt die zähe klebrige Masse 24 Stunden sich selbst, löst sie sodann in vielem Wasser, kocht 10 Stunden lang, neutralisirt durch Kreide, filtrirt, dampft zum Syrup ein und läßt kristallisiren.

100 Th. Stärke liefern 104 bis 106 Th. (*Brunner*), 110 (*Saussure*) 100 Th. Leinwand 114 (*Braconnot*), 115,70 (*Guerin*) kristallisirten Traubenzucker. Der Rechnung nach sollten 100 Stärkmehl durch Aufnahme von 4 At. Wasser geben 122,03 kristallisirten Traubenzucker.

Bildung aus Stärkmehl. Aus der Vergleichung der Zusammensetzung der Holzfaser, der Stärke, des Milchzuckers und des Rohrzuckers mit der des Traubenzuckers ergibt sich, daß sie von dem letzteren nur durch

einen Mindergehalt an Wasser oder seinen Bestandtheilen verschieden sind. Addirt man zu den Elementen der Holzfaser die Elemente von 6 Atomen, zu denen der Stärke die Elemente von 4 At., zu der Formel des kristallinischen Milchkuckers die Elemente von 2, zu der des Rohrzuckers die Elemente von 3 Atomen Wasser, so erhält man die Formel des kristallinischen Traubenzuckers. Auf welche Weise die Verwandlung der Stärke durch Malz in Traubenzucker vor sich geht, ist unbekannt. Was die Verwandlung der Stärke und des Holzes in Zucker durch Schwefelsäure betrifft, so scheint sie der Bildung des Alkohols aus saurem schwefelsaurem Aethyloxid ähnlich zu seyn. Stärke bildet mit Schwefelsäure nach *Saussure* eine kristallinische, nach *Guerin* eine gummiartige neutrale Verbindung, die sich beim Kochen der Auflösung zerlegt in Traubenzucker und freie Schwefelsäure; auf eine ähnliche Art verhält sich die Holzfaser zu derselben Säure; vor dem Uebergang in Zucker verwandelt sich die Stärke in einen gummiartigen Körper, welcher von Iod nicht blau sondern weinroth gefärbt wird. Der aus Stärke bereitete Traubenzucker enthält wechselnde Mengen *Mannit*. (*Fremy*.) Die Bildung des Traubenzuckers in der zuckerigen Harnruhr scheint, allen Beobachtungen zufolge, in einer gewissen Beziehung zu den stärkmehhaltigen Nahrungsmitteln, dem Brod etc. zu stehen, da aber Gallerte (hierischer Leim) mit Schwefelsäure nach den Versuchen von *Gerhardt* ebenfalls gährungsfähigen Zucker liefert, so ist es denkbar, daß auch Theile des Organismus an dieser Verwandlung mitwirken und ebenfalls in Zucker übergehen.

Eigenschaften: Aus einer weingeistigen Auflösung kristallisirt der Traubenzucker in farblosen quadratischen harten Tafeln oder Würfeln (*Saussure*), eine concentrirte wässrige Lösung gerinnt zu einem festen Brei, welcher aus feinen Körnern besteht. Aus großen Quantitäten nicht zu concentrirten Syrups setzen sich zuweilen große, halbkugelförmige, harte Kristallmassen ab, welche aus feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehen von 1,3861 spec. Gewicht. (*Guerin*.) Der Traubenzucker löst sich weniger leicht und schnell im Wasser und sein Geschmack ist in Auflösung süßler als in Substanz, es bedarf $2\frac{1}{2}$ Traubenzucker, um einem gleichen Volumen Wasser die Süßigkeit zu geben, die es von 1 Th. Rohrzucker erhält; bei 100° verliert er, indem er schmilzt, 2 At. Wasser (9 p. c.), über 140° erhitzt wird er in Caramel verwandelt. Der mit Malz aus Stärke bereitete Zucker wird bei 65° weich, bei 70° teigig, bei 90 bis 100° syrupartig und verliert 9,8 p. c. Wasser (*Guerin*). Der Traubenzucker löst sich in $1\frac{1}{2}$ kaltem, in jedem Verhältniß in kochendem Wasser zu einem Syrup auf, welcher nie die Consistenz des Rohrzuckersyrups annimmt; er löst sich schwierig in kaltem, bei 25° C. in 8 Th. Weingeist von 85 p. c. und in 20 Th. Alkohol; aus der heißen Auflösung setzt sich beim Erkalten der Zucker großentheils ab in körnigen Kristallen, welche Alkohol in chemischer Verbindung enthalten. Sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien unterscheidet ihn wesentlich von dem Rohrzucker. Während der letztere durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt und durch Erwärmen mit etwas verdünnter Säure in eine braune unlösliche Materie verwandelt wird, löst sich der Traubenzucker in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelblicher oder bräunlicher Farbe auf, und bildet damit eine Verbindung, welche von Barytsalzen nicht gefällt wird (*Zuckerschwefelsäure*.) Alkalien hingegen, welche in verdünnten Auflösungen die Farbe einer Rohrzuckerlösung selbst beim Sieden nur nach und nach ändern, bewirken beim Erhitzen mit Traubenzucker augenblicklich die Entstehung einer braunen oder braunschwarzen Materie, in die sich bei Anwendung von Kalihydrat die ganze Quantität des Traubenzuckers verwandelt.

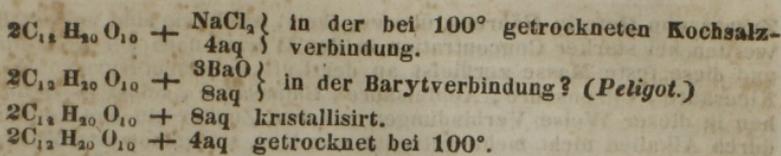
Verbindungen mit Baryt, Kalk und Bleioxid lassen sich mit Traubenzucker nur schwierig hervorbringen, mit Kochsalz geht er hingegen leichter, wie der Rohrzucker, eine kristallinische Verbindung ein.

Verbindungen des Traubenzuckers.

Der Traubenzucker verbindet sich mit Kochsalz zu einer in schönen, regelmäßigen, sechsseitigen Doppelpyramiden anschließenden Verbindung, der einzigen von diesem Körper, deren Zusammensetzung man mit einiger Gewissheit kennt. Zu ihrer Darstellung sättigt man eine mäßig concentrirte Auflösung von Traubenzucker mit Kochsalz und läßt sie langsam verdampfen; im Anfang krystallisirt Kochsalz, zuletzt entstehen auf dem Boden des Gefäßes Kristalle der erwähnten Verbindung, die sich leicht an ihrer Form und Härte erkennen lassen, sie werden durch neue Krystallisationen rein erhalten; sie sind farblos, durchsichtig, leicht zu pulvern, lösen sich leicht in Wasser, die Auflösung schmeckt salzig süß, sie sind sehr schwer in 96procentigem Alkohol löslich (*Brunner*). Nach den neuesten Analysen von *Peligo*t, *Erdmann*, *Lehmann* und *Brunner* enthalten die Kristalle Wasser, was sie bei 100° (bei 140° *Peligo*t) vollständig verlieren, der Verlust entspricht nach *E.* und *L.* 2 Atomen (4,337 p. c.), nach *Peligo*t 3 Atome (6,1 p. c.) Die Formel der krystallisirten Verbindung ist $2C_{12}H_{24}O_{12}, NaCl_2, 2aq$, die des bei 100° getrockneten nach *E.* und *L.* $2C_{12}H_{24}O_{12}, NaCl_2$, nach *Peligo*t bei 160° $C_{24}H_{46}O_{23}, NaCl_2$, aber nach *Erdmann* bleibt, bei dieser Temperatur getrocknet, in der aus Harnzucker, Stärke Zucker und Rosinenzucker bereiteten Verbindung kein Zucker mehr zurück, sondern eine veränderte Materie.

Eine Verbindung von Traubenzucker mit Bleioxid erhält man, wenn man eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von essigsauerm Bleioxid mit einer wässrigen Zuckerlösung, letztere im Ueberschufs, vermischt; es bildet sich ein Niederschlag, der anfänglich wieder verschwindet, zuletzt aber constant wird. Die Bleioxidverbindung wird gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrocknet. Wird sie auf 150° in der Leere erhitzt, so verliert sie ihre weisse Farbe und wird gelblich (*Peligo*t). Erwärmt man Bleioxid mit Traubenzuckerlösung, so wird davon eine beträchtliche Menge gelöst, eine basische Verbindung bildet sich nur schwierig, sie kann selbst in der Flüssigkeit nicht, ohne braun zu werden, zum Sieden erhitzt werden. 100 Th. Traubenzucker verlieren hierbei 11,14 p. c. Wasser, allein der Rückstand besafs, obwohl die Temperatur nicht über 60° stieg, eine braune Farbe und roch nach Caramel (*Berzelius*). Dieser Verlust beträgt auf 2 At. krystallisirten Zucker 5 Atome Wasser (11,3). Nach *Peligo*t besitzt die nach seiner Methode dargestellte und bei 150° getrocknete Verbindung folgende Zusammensetzung: $C_{24}H_{42}O_{21}, 6PbO$, wonach der krystallisirte Zucker 7 At. Wasser verliert, indem er 6 At. Bleioxid aufnimmt. Allein die von *Peligo*t erhaltenen Resultate (66,0 — 66,4 Bleioxid, 14,1 Kohlenstoff und 2,1 Wasserstoff) stimmen genauer noch mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3PbO$, als mit der von ihm gewählten. Es ist hieraus klar, dafs der Traubenzucker in dieser Bleiverbindung dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der krystallisirte Rohrzucker, und dafs die Bleiverbindung entsteht, indem 3 Atome Wasser in dem krystallisirten Traubenzucker ersetzt werden durch ihre Aequivalente an Bleioxid.

Kalk und Baryt lösen sich leicht und in beträchtlicher Menge in einer Auflösung von Traubenzucker, deren Süfsigkeit dadurch vermindert wird; sie reagiren alkalisch und bräunen sich äusserst leicht in erhöhter Temperatur. Setzt man soviel Kalk zu Traubenzucker bis die Süfsigkeit verschwunden ist, so erhält man beim gelinden Abdampfen eine weiche klebrige Masse, die sich in Alkohol löst; bei überschüssigem Kalk entsteht eine basische lösliche Verbindung, die von Alkohol in weissen käsigen Flocken gefällt wird; mit Alkohol gewaschen bildet sie eine weisse Masse, die an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit durchscheinend wird, nach völligem Austrocknen, wobei sie leicht gebräunt wird, enthält sie 24,26 p. c. Kalk. Diese entsprechen sehr nahe 2 Atomen Kalk, die bei ihrer Verbindung mit dem Zucker 2 At. Wasser ersetzt haben (100 Th. sollten hiernach geben 23,89 Kalk). Mit Kohlensäure zersetzt liefert diese Verbindung wieder unveränderten Zucker.



Ueber die Constitution der Verbindungen der Zuckerarten mit Basen.

Peligot und andere Chemiker betrachten den Trauben- und Rohrzucker als einen Körper, der sich gegen Basen wie eine Säure verhält, die Verbindungen selbst als Salze. Gegen die saure Natur des Zuckers wendet *Graham* ein, daß es keine Säure gebe, welcher die Fähigkeit abgehe mit Kali und Natron Salze zu bilden, eine Fähigkeit, die den Zuckerarten mangle; er hält es für wahrscheinlicher daß der Zucker ein wasserhaltiger, den Salzen analoger Körper sey, in dem sich das nicht als Kristallwasser gebundene Wasser durch Bleioxid, Kalk und Baryt ersetzen lasse, indem sie in basische Salze übergehen; Kali, Natron und Silberoxid vertreten in sauren Verbindungen hingegen stets nur dasjenige Wasser, welches darin die Rolle einer Basis spielt, daher es keine basischen Salze dieser Oxide giebt, und dies erklärt, warum sie keine Verbindungen mit den Zuckerarten bilden. Obwohl sich diese Ansicht im Allgemeinen nicht als begründet ansehen läßt, indem es viele Körper giebt, wie Allantoin und andere, welche die Fähigkeit besitzen, Verbindungen mit Silberoxid einzugehen, ohne mit Kali, Natron, Baryt etc. Salze zu bilden, so giebt die Eigenschaft der Zuckerarten, mit Kochsalz Verbindungen zu bilden, welche den Doppelsalzen analog sind, dieser Ansicht nichts desto weniger ein besonderes Gewicht. Wollte man diese Verbindungen als Salze gelten lassen, so müßte mit demselben Rechte der Holzgeist als Säure betrachtet werden, denn er verbindet sich wie der Zucker mit Baryt und Kalk und geht eine Verbindung ein mit Chlorcalcium.

In Beziehung auf die Constitution der verschiedenen Zuckerarten verdient bemerkt zu werden, daß, wie *Biot* entdeckte, ein Strahl polarisirten Lichtes, wenn er durch eine Rohrzuckerlösung geht, in der Polarisationssebene eine Aufeinanderfolge von Regenbogenfarben zeigt, wenn sie nach Rechts eine kreisförmige Drehung erhält, daß der unkrystallisirbar gewordene Rohrzucker und der Zucker in dem Traubensaft, welche beide vollkommen gährungsfähig sind, diese Farben bei einer Drehung nach Links zeigen, daß der kristallisirte Traubenzucker, Stärkezucker und diabetische Zucker dieselbe Eigenschaft wie der kristallisirte Rohrzucker zeigen, obwohl die Intensität der Farben geringer ist, daß die beginnende Gährung in dem Trauben-, Stärke- und diabetischen Zucker diese Eigenschaft nicht ändert, während unter denselben Umständen bei dem Rohrzucker die Farben bei einer Drehung nach Rechts nicht sichtbar sind, sondern erst in der Polarisationssebene erscheinen, wenn sie eine Drehung nach Links erhält.

Transformationen und Zersetzungsprodukte des Rohr- und Traubenzuckers.

Es ist früher erwähnt worden, daß der Rohrzucker für sich in der wässrigen Auflösung lange Zeit hindurch einer höheren Temperatur ausgesetzt, noch schneller beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeht, der sich mit Schwefelsäure zu verbinden vermag, und es ist höchst wahrscheinlich, daß die Veränderung, welche kochender Rohrzuckersyrup erleidet, wenn demselben selbst kleine Mengen organischer Säuren zugesetzt werden, auf derselben Ursache beruht, daß sich hierbei Traubenzucker bildet, welcher die Fähigkeit besitzt, mit den zugesetzten Säuren sich zu verbinden. Diese neuen Verbindungen besitzen den süßen Geschmack des Zuckers und die Eigenschaft, durch

Zusatz von Hefe in Gährung überzugehen, allein sie sind unkrystallisirbar, werden bei starker Concentration in der Wärme nach der Abkühlung fest, und diese feste Masse zerfließt an der Luft zu einem Syrup. Weinsäure, Kleesäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Chinasäure, selbst Essigsäure, gehen in dieser Weise Verbindungen mit dem Zucker ein und können davon durch Alkalien nicht mehr getrennt werden, sie rauben dem Zucker seine Krystallisirbarkeit. Die Existenz dieser Verbindungen ist die Ursache, daß man aus süßen Pflanzensäften, welche eine saure Reaction besitzen, keinen krystallisirbaren Zucker erhält, bei dem Abdampfen liefern sie einen Syrup, der bis auf die Abwesenheit der Fähigkeit, regelmässige feste Formen anzunehmen, alle Eigenschaften der Zuckerarten besitzt. Man hat diesen Syrup als eine eigene Zuckerart betrachtet und demselben den Namen *Schleimzucker* gegeben (Melasse), allein es muß als gewiß betrachtet werden, daß er keine eigenthümliche Art ausmacht, sondern eine Verbindung des gewöhnlichen Zuckers oder ein Produkt der Einwirkung fremder Materien ist. Der bei dem Raffiniren des Rohrzuckers abfallende Syrup enthält Zersetzungsprodukte des Zuckers, welche durch Alkalien entstehen.

a) *Zersetzungsprodukte des Zuckers durch Säuren.* Eine Auflösung von Rohrzucker kalt mit verdünnter Schwefelsäure stehen gelassen verwandelt sich vollständig in Traubenzucker, die concentrirte Säure verkohlt ihn unter einer sehr energischen Einwirkung. Der Traubenzucker kann, wie schon bemerkt, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben werden, ohne sich zu schwärzen, es ist hieraus klar, daß die Zersetzung durch Schwefelsäure erfolgt, ehe er die Verwandlung in Traubenzucker erlitten hat. Concentrirte Salzsäure verhält sich wie die Schwefelsäure, mehr verdünnte damit zum Sieden erhitzt verwandelt ihn in eine feste, gallertartige, braune Masse, welche im Wasser sehr wenig mit brauner Farbe löslich ist und durch Waschen mit Wasser rein erhalten werden kann. Dieser Körper hat einerlei Ansehen und Beschaffenheit, gleichgültig bei welcher Temperatur oder durch welchen Concentrationsgrad der Säure er erhalten wurde, allein seine chemische Zusammensetzung ist höchst verschieden. Durch Auflösung des Zuckers in verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure, 1 Th. Wasser) beim Sieden erhalten, stellt er getrocknet ein leichtes braunes oder braunschwarzes Pulver dar, welches bei 140° getrocknet nach der Formel $C_{24}H_{22}O_9$ (gefunden 64,1 Kohlenstoff, 4,70 Wasserstoff (Stein) zusammengesetzt ist. Durch Kochen des Zuckers mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhält man zwei dem Ansehen nach gleiche Substanzen, welche von *Boullay* und *Malaguti*, die sich mit ihrer Untersuchung beschäftigten, als identisch mit dem *Ulmin* und *Ulmsäure* angesehen und demgemäß mit demselben Namen benannt wurden, allein höchst wahrscheinlich Weise haben beide mit der Materie, die aus vermodertem Holze entsteht, nur die Farbe gemein. Die eine dieser Substanzen löst sich in Ammoniak und Alkalien, die andere ist darin unlöslich; die letztere bezeichnen wir mit *Sachulmin*, die andere mit *Sachulmsäure*.

Das *Sachulmin* setzt sich bei langem Kochen einer Auflösung von Zucker in sehr verdünnter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure ab; (10 Zucker, 30 Wasser und 1 Schwefelsäure) in Gestalt von braunen, glänzenden, dem Ansehen nach krystallinischen Flittern, es ist stets mit *Sachulmsäure* gemengt, von der man es durch Behandlung mit Ammoniak trennt, in dem das *Sachulmin* nicht löslich ist. Die *Sachulmsäure* löst sich in Alkalien und Ammoniak mit brauner Farbe und wird daraus durch Säuren in braunen Flocken niedergeschlagen; mit den alkalischen Erden und Metallsalzen bilden diese Auflösungen braune Niederschläge; getrocknet stellt sie ein braunes, glanzloses Pulver dar, welches unlöslich ist in Alkohol und Aether; bei langem Sieden mit Wasser verwandelt sie sich in *Sachulmin* d. h. sie verliert ihre Löslichkeit in Alkalien, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. *Malaguti* erhielt durch ihre Analyse in 100 Theilen 57,48 Kohlenstoff, 476 Wasserstoff und 37,67 Sauerstoff, was der Formel C_2H_2O entspricht. *Boullay* gelangte zu derselben Formel.

Mit Sacchulmsäure gesättigtes Ammoniak giebt mit Silber- und Kupferoxidsalzen und essigsäurem Bleioxid braune Niederschläge, die sich beim Waschen mit reinem Wasser nicht in salzhaltigem (*Boullay*) lösen; ist hingegen das Alkali bei der Fällung vorherrschend, so sind die Niederschläge beständig. Nach *Boullay's* Analyse enthält der Silberniederschlag mit einer gesättigten Lösung von Sacchulmsäure in Kali bereitet, 28,57, nach *Malaguti* 24,5—24,1 Silberoxid, der Kupferniederschlag 10—11 p. c. Kupferoxid, woraus sich für das Atomgewicht der Sacchulmsäure die Zahl 4061 und ihr zufolge die Formel $C_{30}H_{50}O_{16}$ ergibt. Hiernach würde diese Substanz sich mit Oxiden verbinden ohne ein Aequivalent Wasser abzugeben. Ob die Materie in diesen Niederschlägen in ihrer Zusammensetzung mit der Säure selbst übereinstimmt, ist nicht untersucht.

Wird nach *Malaguti* eine Auflösung von Zucker in verdünnter Schwefelsäure in offenen Gefäßen mehrere Tage lang gekocht, so wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, es entsteht neben den ebenerwähnten Produkten Ameisensäure; 20 Th. Rohrzucker, 60 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäurehydrat lieferten nach 24stündigem Sieden 6,50 Sacchulmin und Sacchulmsäure und 2,236 wasserfreie Ameisensäure, bei Abschluß der Luft findet die Bildung von Ameisensäure nicht statt.

Eine Auflösung von Zucker in Schwefelsäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt ist, verwandelt sich beim Sieden vollständig in eine braune Materie und in eine reichliche Menge Ameisensäure, welche überdestillirt. Die Bildung der letzteren findet statt bei völligem Abschluß der Luft.

b) *Durch Alkalien.* Rohrzucker kann in Kalilauge, Baryt und Kalkwasser gelöst und zum Sieden erhitzt werden, ohne daß die Farbe der Flüssigkeit sich ändert; wird er aber in diesem Zustande sehr lange einer höheren Temperatur ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun; es entsteht, wenn dies bei Zutritt der Luft vorgenommen wird, durch Sauerstoffaufnahme, Ameisensäure (*Malaguti*), die mit dem Alkali sich verbindet, und zwei neue von *Peligo*t entdeckte Säuren, wovon die eine dunkelbraun und im Wasser unlöslich, die andere farblos und an der Luft zerfielich ist; die erstere bezeichnet *Dumas* mit *Melasinsäure*, die andere mit *Glucinsäure*. Es ist höchst wahrscheinlich, daß in diesem Fall der Rohrzucker sich in Traubenzucker verwandelt, welcher durch Alkalien diese Veränderungen leicht und schnell erleidet.

Glucinsäure. Diese Säure bildet sich aus Traubenzucker, wenn eine mit Kalk oder Baryt gesättigte Lösung desselben in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überlassen wird. Nach einigen Wochen hat die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction verloren und die Basen können durch einen Strom Kohlensäure nicht mehr abgeschieden werden. Versetzt man diese Auflösungen mit basisch essigsäurem Bleioxid, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, die Säure in Verbindung mit Wasser liefert. Sie ist ausserordentlich löslich und stellt im luftleeren Raume getrocknet eine nicht kristallinische, dem Gerbstoff ähnliche, Masse dar; sie zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an, die Lösung schmeckt deutlich sauer und röthet die Pflanzenfarben, alle ihre neutralen Salze scheinen löslich zu seyn, bis auf das basische Bleisalz, aus welchem sie abcheidbar ist. Nach der Analyse von *Peligo*t, welche der Bestätigung bedarf, enthält das Bleisalz 69,3 bis 70,5 Bleioxid, 14,2 bis 14,8 Kohlenstoff und 1,9 Wasserstoff, woraus sich folgende Formel berechnet: $C_{24}H_{50}O_{15} + 6PbO$, oder im hypothetisch wasserhaltigen Zustande $C_{24}H_{50}O_{15} + 6aq$. Die Säure in diesem Salze würde sich hiernach bilden indem sich von 2 At. Traubenzucker die Elemente von 7 Atomen Wasser abcheiden. Da aber das Bleisalz offenbar mehr Basis enthält als dem neutralen Salze entspricht, so ist es möglich, daß der Säure im wasserhaltigen Zustande die Formel $C_{24}H_{50}O_{15} + 3aq$ oder $3(C_8H_{10}O_5 + aq)$ angehört. Das als Basis functionirende Wasser hinzugerechnet, trennen sich bei ihrer Bildung von 2 At. Zucker die Elemente von 10 At. Wasser.

Melasinsäure. Diese Säure erzeugt sich aus dem Traubenzucker bei der Einwirkung von Alkalien in der Wärme. Mischt man eine warm gesättigte Lösung von Barythydrat, Kali- oder Natronlauge mit geschmolzenem Traubenzucker, so löst er sich mit heftiger Wärme und Wasserdampfentwicklung auf, die Mischung nimmt eine braune Farbe an, die bei fortgesetzter Erhitzung noch dunkler wird; es entsteht anfänglich Glucinsäure, als deren Zersetzungsprodukt Melasinsäure auftritt. Die tiefbraune wässrige Lösung läßt, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, die Melasinsäure in Gestalt eines schwarzen flockigen Absatzes fallen, welcher anfänglich mit sehr verdünnter Salzsäure, zuletzt mit Wasser ausgewaschen rein erhalten wird. Durch die Analyse dieser Materie erhielt *Peligo*t 62 bis 62,9 Kohlenstoff, 5,3 bis 5,4 Wasserstoff, und *Dumas* berechnet hieraus die Formel $C_{14}H_{24}O_{10}$.

Nach *Malaguti* entsteht durch Einwirkung der Alkalien auf Zucker bei Zutritt der Luft und in erhöhter Temperatur Ameisensäure und Sacchulensäure.

Neben der Melasinsäure findet sich mit den Alkalien eine nicht flüchtige Materie verbunden, welche die Silbersalze mit ausserordentlicher Leichtigkeit reducirt (Zuckersäure?).

c) *Durch erhöhte Temperatur bei Berührung mit Kalk.* — *Metaceton*; Formel $C_6H_{10}O$. Ein Gemenge von 1 Th. Zucker mit 8 Th. feingeriebenem Kalk aufs innigste gemischt und in einer Retorte bis auf 14° erhitzt, bläht sich plötzlich auf, es destillirt hierbei neben einer schwachen Entwicklung von brennbarem Gase eine brennbare Flüssigkeit über, welche ein Gemenge von Aceton mit Metaceton ist. Zusatz von Wasser scheidet das letztere ab. Durch Rectifikation erhält man die zuletzt übergehenden Portionen rein. Das Metaceton stellt eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch, sie siedet bei 84° , ist mischbar mit Alkohol und Aether, nicht löslich in Wasser. Seiner Zusammensetzung nach läßt sich dieser Körper als Aceton betrachten minus 1 At. Wasser $C_6H_{12}O_2 - H_2O = C_6H_{10}O$. 1 At. Zucker enthält die Elemente von

1 At. Aceton	C_5H_6O
1 At. Metaceton	$C_6H_{10}O$
3 At. Kohlensäure	C_5O_6
1 At. Wasser	H_2O
	$C_{12}H_{18}O_9$

d) *Durch erhöhte Temperatur.* — *Caramel.* Rohrzucker schmilzt bei 180° zu einer klebrigen, farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse erstarrt (*Gerstenzucker*), bei etwas höherer Temperatur wird er braun, bei $210 - 220^\circ$ bläht er sich auf und verwandelt sich in eine schwarze, dem Anthrazit ähnliche, glänzende, poröse Masse, welche *Peligo*t mit *Caramel* bezeichnet. Bei der Bildung des Caramel entwickelt sich ausser Wasser, was von Spuren eines brenzlichen Oels und Essigsäure begleitet ist, kein anderes Produkt. Der käufliche Caramel enthält wechselnde Beimischungen von Zucker. Man erhält den Caramel vom Zucker und einem bitterschmeckenden Produkt, was den gebrannten Zucker stets begleitet, frei, wenn man den Rückstand von der Schmelzung des Zuckers in wenig Wasser löst und die Lösung mit Alkohol mischt; der Caramel schlägt sich in diesem Fall im reinen Zustande nieder, während die Beimischungen gelöst bleiben.

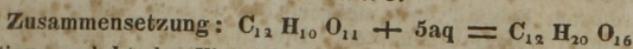
Reiner Caramel stellt ein tief dunkelbraunes oder schwarzes Pulver dar, was sich sehr leicht in Wasser mit schöner Sepiafarbe löst, die Auflösung ist geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, sie geht durch Hefe nicht in Gährung über; in Alkohol ist er unlöslich. Basische Bleisalze sowie Barytwasser werden von seiner wässrigen Auflösung gefällt. Die Zusammensetzung des Barytniederschlags ist wechselnd, er enthält 20 bis 21 p. c. Baryt.

Wird der Zucker über die angegebene Temperatur hinaus erhitzt, so entsteht aus dem Caramel durch Verlust einer neuen Quantität Wasser ein

im Wasser unlösliches Produkt, bei höherer Temperatur entwickeln sich brennbare Gasarten, es bleibt eine schwerverbrennliche Kohle im Rückstand.

Nach den Analysen von *Peligt* besitzt der Caramel die nemliche Zusammensetzung wie der Rohrzucker in seiner Verbindung mit Bleioxid, nemlich $C_{12}H_{18}O_9$ (die Analysen gaben 46,6 bis 47,5 Kohle und 6,1 bis 6,3 Wasserstoff). Er entsteht hiernach aus dem Rohrzucker, indem sich von seinen Bestandtheilen die Elemente von 2 At. Wasser trennen. Traubenzucker liefert unter denselben Umständen das nemliche Produkt.

Zuckersäure.



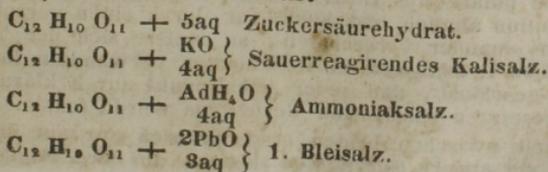
Oxidationsprodukt der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Rohrer Traubenzucker. Von *Scheele* für Aepfelsäure gehalten, *Guerin Varry* gab ihr den Namen *Acide oxalhydrique* (Hydroxalsäure); sie ist von *Erdmann*, von *Hefs*, zuletzt von *Thaulow* näher untersucht worden.

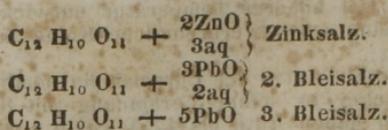
Darstellung: Man erhitzt 1 Theil Zucker oder Gummi mit 2 Theilen Salpetersäure, verdünnt mit 10 Theilen Wasser, solange man noch Einwirkung bemerkt, sättigt die erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk und vermischt sie alsdann mit neutralem essigsauerm Bleioxid; es bildet sich ein reichlicher weißer Niederschlag, der ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffsäure zerlegt wird. Die erhaltene saure Flüssigkeit wird zur Hälfte mit Kali neutralisirt und im Wasserbade verdampft, bei hinreichender Concentration überläßt man sie dem freiwilligen Verdampfen, wo saures zuckersaures Kali kristallisirt, was man durch Behandlung mit Kohle entfärbt. Die durch Verdampfen der farblosen Flüssigkeit erhaltenen Kristalle werden mit essigsauerm Bleioxid zerlegt und aus dem erhaltenen reinen Bleiniederschlag durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoffsäure die Säure im reinen Zustande dargestellt.

Eigenschaften: In verdünntem Zustande schwach saure Flüssigkeit, in concentrirtem ein sehr saurer farbloser Syrup, in dem sich nach langem Stehen farblose Kristalle bilden (*Guerin*); sie fällt Baryt- und Kalkwasser in weißen Flocken, die in einem Ueberschufs der Säure verschwinden, schlägt Kalk und Barytsalze nicht nieder, bringt in salpetersauerm Silberoxid keinen Niederschlag hervor; setzt man zu dieser Mischung Ammoniak, so entsteht ein weißer Niederschlag, der bei dem gelindesten Erwärmen zu Metall reducirt wird, was die Oberfläche des Gefäßes mit einem spiegelnden Ueberzug bekleidet. Durch Erwärmen mit Salpetersäure entsteht daraus Klee- und Kohlensäure, mit Manganhyperoxid und Schwefelsäure erhitzt liefert sie Ameisensäure. Mit wässerigen Alkalien im Ueberschufs erwärmt bräunt sie sich stark. Die Zuckersäure löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, sehr wenig in Aether; sie löst Zink und Eisen mit Entwicklung von Wasserstoffgas auf; in verdünntem Zustande aufbewahrt zersetzt sie sich, sie bedeckt sich mit Schimmel.

Zuckersaure Salze.

Die Zuckersäure ist ausgezeichnet durch die zahlreiche Klasse von Verbindungen, die sie mit Basen liefert. Indem von den 5 Atomen Wasser, die in ihrer Formel die Function einer Basis vertreten, ein, zwei und mehr Atome durch Metalloide vertreten werden, entstehen fünf Reihen von Salzen, von denen die folgenden, deren Zusammensetzung bekannt ist, hier erwähnt werden:





Wenn man die Bestandtheile des Wassers, das in diesen Formeln als die Funktion einer Basis vertretend aufgeführt ist, zu den Elementen der Säure rechnet, so beobachtet man leicht, daß die Zuckersäure die Elemente von zwei Atomen Schleimsäure $\text{C}_{12} \text{H}_{20} \text{O}_{16} = 2\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_8$ enthält, daß das Zink- und Bleisalz eine dem schleimsauren Silberoxid analoge Zusammensetzung haben, daß mehrere der andern Salze mit den analogen citrinsauren isomer erscheinen. Die Erzeugung einer isomeren Säure durch einen Oxidationsproceß aus zwei Materien (Zucker und Milchzucker), welche durch Gährung einerlei Produkte liefern, macht die Frage über eine ähnliche Constitution beider zu einer höchst interessanten Aufgabe.

Was die Eigenschaften der zuckersauren Salze betrifft, so bieten sie wenig Interesse dar; das einatomige Kalisalz kristallisirt in farblosen, feinen, kurzen, concentrisch gruppirten, schiefen rhombischen Nadeln oder Prismen, es ist in kaltem Wasser schwerlöslich; das einatomige Ammoniaksalz besitzt das nemliche Aussehen und ist in 82 Th. kaltem, in 4 Th. siedendem Wasser löslich. Die zweiatomigen Natron- und Ammoniaksalze sind nicht kristallisirbar, das letztere verliert beim Abdampfen Ammoniak und geht theilweise in saures Salz über. Das zweiatomige Zinksalz erhält man durch Auflösung von Metall in der wässrigen Säure, sobald die Flüssigkeit sich der Neutralität nähert, schlägt es sich als weißes, kristallinisches, körniges Pulver nieder; das zwei- und dreiatomige Bleisalz erhält man durch Fällung des einatomigen Kalisalzes mit salpeter- oder essigsäurem Bleioxid; das fünfatomige Bleisalz bildet sich als ein schwerer, körniger Niederschlag, wenn in eine kochende Auflösung von essigsäurem Bleioxid die Säure oder eine Auflösung des Kalisalzes tropfenweise zugesetzt wird.

Uebersicht der Zusammensetzung der Verbindungen der Zuckerarten und ihrer Zersetzungsprodukte.

Die Analysen der Verbindungen des Zuckers mit Basen und Säuren, so wichtig sie auch für die nähere Kenntnifs dieser verbreiteten und eine so wichtige Rolle in der Natur spielenden Materien sind, lassen stets noch eine große Ungewissheit über die Formel, welche ihre wahre Constitution ausdrückt. Obwohl Rohr- und Traubenzucker durch ihren Geschmack und durch manche Produkte, die sie durch ihre Zersetzung liefern, große Aehnlichkeit miteinander haben, so ist es dennoch, wenn ihr chemisches Verhalten beachtet wird, ausserordentlich wahrscheinlich, daß beide einander nicht näher als wie Stärke und Holzfaser zum Traubenzucker stehen. Die concentrirten Mineralsäuren, welche auf den Traubenzucker kaum eine Wirkung äussern, zerstören den Rohrzucker mit der größten Leichtigkeit, und umgekehrt läßt sich ohne Zersetzung kaum ein Alkali mit Traubenzucker zusammenbringen, während Rohrzucker mit Kalk, Baryt und Bleioxid Verbindungen bilden, die sich in trockenem Zustande nicht verändern. Traubenzucker bildet mit Alkalien eine ganz verschiedene Reihe von Zersetzungsprodukten als wie Rohrzucker (*Braconnot*), und ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht ist eben so entgegengesetzt (*Biot*). Wäre ihre Constitution ähnlich und beide nur durch einen verschiedenen Hydratzustand von einander verschieden, so müßte sich der Traubenzucker mit derselben Leichtigkeit in Rohrzucker verwandeln lassen als wie es umgekehrt geschieht, und jeder Anhaltspunkt zur Erklärung ihres so ganz entgegengesetzten chemischen Verhaltens würde fehlen.

Die Aehnlichkeit zwischen beiden erstreckt sich nur auf ihren Geschmack, den sie mit andern Substanzen theilen, auf ihre Fähigkeit mit

Kochsalz eine Verbindung einzugehen, und auf die Eigenschaft durch Gährung bei Berührung mit Hefe in einerlei Produkte zu zerfallen; allein man kann mit Gewisheit annehmen, daß der Rohrzucker erst nach seiner Umwandlung in Traubenzucker gährungsfähig wird.

Die Zusammensetzung der Transformations- und Zersetzungsprodukte der Zuckerarten ist folgende:

- $C_{12} H_{18} O_9 + 2aq$ Rohrzucker.
 $C_{12} H_{18} O_9$ Caramel.
 $C_{12} H_{18} O_{15}$ Zuckersäure (*Thaulow*) in dem sauren Kalisalz.
 $C_{12} H_{16} O_{14}$ do. in dem Zinksalz.
 $C_{12} H_{14} O_{15}$ in dem 2ten Bleisalz.
 $C_{12} H_{10} O_{11}$ in dem 5atomigen Bleisalz.
 $2\frac{1}{2}C_{12} H_{12} O_6$ Sacchulmsäure (*Malaguti, Boullay*).
 $2C_{12} H_{12} O_6 + H_6 O_3$ Glucinsäure.
 $2C_{12} H_{10} O_4 + H_2 O$ braune Materie aus Rohrzucker mit concentrirter Salzsäure (*Stein*).
 $2C_{12} H_{12} O_3$ Melasinsäure (*Peligot*).

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß 7 Atome wasserfreier Zucker die Elemente von 1 At. Zuckersäure, 3 At. Melasinsäure und 17 At. Wasser enthalten; 2 Atome Zuckersäure enthalten ferner die Bestandtheile von 1 At. Melasinsäure, 1 At. Ameisensäure und 4 At. Kleesäure. Diese Betrachtung dürfte vielleicht zur Aufklärung der Bildung der Melasinsäure führen können. Jedenfalls verdient hervorgehoben zu werden, daß die Zuckersäure eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome mit dem Zucker gemein hat, und daß ihre Bildung auf eine ähnliche Weise vor sich zu gehen scheint wie die der Essigsäure aus Alkohol.

Aus dem Verhalten der abgehandelten Zuckerarten geht für den Proceß ihrer Darstellung hervor, daß Pflanzensäften, welche freie Pflanzensäuren und Rohrzucker enthalten, beim Erhitzen zum Sieden und Abdampfen keinen Rohrzucker, sondern Traubenzucker und Verbindungen des letzteren mit Pflanzensäuren liefern, die unkristallisirbar sind. Aber bei lang anhaltendem Erhitzen des Rohrzuckers für sich, bei seinem Contact mit Schwefelsäure, noch schneller beim Erhitzen damit, wird er theilweise ebenfalls in Traubenzucker umgeändert. Dieser letztere nun, welcher demnach nur selten in den Flüssigkeiten fehlt, aus denen man in den Zuckerfabriken den Rohrzucker gewinnt, geht bei dem Klären des Saftes mit ätzendem Kalk schnell und leicht entweder in Glucinsäure oder in Melasinsäure über; durch die Bildung der ersteren verschwindet ein Aequivalent von Zucker für jedes Aequivalent Kalk, es entsteht glucinsaurer Kalk in der Melasse. Der Saft der Runkelrüben enthält Kochsalz und Kalisalze; mit dem Kochsalz geht der Rohrzucker eine an der Luft zerfließliche Verbindung ein, und 6 Theile Zucker werden für jeden Theil Kochsalz als unkristallisirbarer Syrup in der Mutterlauge bleiben. Die Kalisalze werden durch den ätzenden Kalk zerlegt, der concentrirte Syrup enthält freies Kali, durch die Einwirkung desselben auf den Zucker in der Wärme entsteht Melasinsäure, welche den Syrup dunkelbraun färbt. Es ist klar, daß die von vielen Fabrikanten nach der Klärung des Saftes mit Kalkmilch vorgeschlagene Neutralisation des freien Alkali's mit Schwefelsäure (*Kodweis*, *Annaleu der Pharmacie* Bd. XII. S. 61) der Theorie vollkommen entspricht, indem sie von der Praxis längst schon die Bestätigung erhalten hat.

Milchzucker.

Formel: $C_{24} H_{48} O_{24}$ oder $C_{24} H_{37} O_{19} + 5aq$, bei 130° getrocknet $C_{24} H_{38} O_{19} + 3aq$, in Verbindung mit Bleioxid $C_{24} H_{38} O_{19} + 5PbO$ und $C_{24} H_{38} O_{10} + 10PbO$. (*Berzelius*.)
 Zuerst von *Bertholdi* 1619 beobachtet, bis jetzt ist er ausschließlich nur als Bestandtheil der Milch der Säugethiere bekannt.

§. 145. *Darstellung*: Durch Verdunstung und Kristallisation aus den Molken. Durch Behandlung mit geglühter Holzkohle und neue Kristallisationen erhält man die Kristalle farblos.

§. 146. *Eigenschaften*: Der Milchzucker kristallisirt aus wässerigen Lösungen in harten, zwischen den Zähnen krachenden, weissen durchscheinenden, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Prismen, von blätterigem Gefüge und 1,543 spec. Gewicht; löst sich in 5—6 Th. kaltem, in $2\frac{1}{2}$ kochendem Wasser, ohne einen Syrup zu bilden. Die Kristalle auf die Zunge gebracht, besitzen einen schwach süßen Geschmack, in der concentrirten Auflösung ist derselbe hervorstechender. Zuerst bis 120° , sodann bis 140° erwärmt verliert er sein Wasser ohne zu schmelzen; schnell und stark erhitzt schmilzt er unter starker Färbung bei 150° , er verliert, wenn das Schmelzen verhütet wurde, 5,3 p. c. Wasser = 1 At.; verändert sich nicht an der Luft, nicht bei 100° , und ist in Aether und Alkohol unlöslich. In sauren und alkalischen Flüssigkeiten ist der Milchzucker viel löslicher als in reinem Wasser, in Metallauflösungen bringt der Milchzucker keinen Niederschlag hervor, seine Auflösung wird durch Galläpfelinfusion nicht gefällt.

Mit verdünnten Mineralsäuren, Schwefel- oder Salzsäure gekocht, verwandelt sich der Milchzucker in Traubenzucker, er liefert nach Vogel etwas weniger als sein eigenes Gewicht. (Der Theorie nach sollten 100 Theile durch Aufnahme von 2 At. Wasser 103,8 Th. geben.)

Mit concentrirten Mineralsäuren liefert er die nemlichen Materien (Sachulmin und Sachulmsäure), wie der Traubenzucker, und beim Zusammenreiben mit Kalihydrat und Wasser löst er sich unter Erhitzung auf zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher Weingeist eine fade und bitter-schmeckende, an der Luft Feuchtigkeit anziehende, dicke Flüssigkeit fällt, welche Metallsalze fällt (*Bouillon-Lagrange* und *Vogel*). Der Weingeist soll hierbei essigsäures Kali aufnehmen. In welcher Beziehung dieselbe zu dem Milchzucker und der Glucinsäure steht, bleibt noch auszumitteln.

Mit Salpetersäure erwärmt liefert der Milchzucker Schleimsäure, von welcher ein Theil in Kleesäure verwandelt wird. Gegen leicht reducirbare Metalloide verhält sich der Milchzucker ähnlich wie Rohr- und Traubenzucker, die Oxide werden in Oxidul und Metall verwandelt, während sich Ameisensäure bildet; Metallauflösungen zugesetzt verhindert er die Fällung vieler Oxide durch Alkalien. Wässerige Arsensäure nimmt, mit Milchzuckerauflösung gemischt, nach einiger Zeit eine rothbraune Farbe an; in Pulvergestalt absorbirt der Milchzucker Ammoniak (*Berzelius*) und salzsaures Gas (*Bouillon-Lagrange* und *Vogel*), er geht eine Verbindung mit Bleioxid ein. — Geht mit Hefe und in der Milch in geistige Gährung über.

Milchzucker-Bleioxid. Bei Digestion einer Milchzuckerauflösung mit Bleioxid in der Siedhitze bräunt sich die Flüssigkeit, unterhalb 60° bleibt sie farblos; es bilden sich hierbei drei Verbindungsstufen, ein schweres körniges, nach dem Trocknen gelbes Pulver liegt auf dem Boden des Gefäßes, es enthält 87,2 p. c. Bleioxid; eine weisse schleimige, nach dem Trocknen durchscheinend und gelblich werdende Verbindung schwimmt in der Flüssigkeit, sie enthält 63,529 Bleioxid. Die klare Flüssigkeit von beiden abfiltrirt hinterläßt nach dem Trocknen eine durchsichtige, gummiartige, bei 100° gelbe Masse, welche 18,12 p. c. Bleioxid enthält (*Berzelius*).

Oxidationsprodukte des Milchzuckers.

Schleimsäure.

Zweibasische Säure. Formel: $C_{12}H_{16}O_{14} + 2aq.$ Symb. $\bar{M} + 2aq$ (Berzelius, Malaguti). Von Scheele entdeckt.

Bildung: Bei der Behandlung des Milchzuckers, Gummi's, Gallensäfs, Mannit mit verdünnter Salpetersäure. Aus 1 At. kristallisirtem Milchzucker entstehen 2 At. kristallisirte Schleimsäure, indem zu den Bestandtheilen des ersteren 12 Atome Sauerstoff treten, während 4 Atome Wasser abgeschieden werden.

Darstellung: 1 Theil Milchzucker (oder Gummi) wird in einer Retorte oder Porzellanschale in 4 Th. Salpetersäure von 1,42 und 1 Th. Wasser aufgelöst und bis zum Aufhören des Aufbrausens erwärmt; beim Erkalten fällt die Schleimsäure nieder; aus Milchzucker wird sie stets rein erhalten, aus Gummi ist sie kalkhaltig, man reinigt die letztere durch Auflösung in einem Alkali und Fällung durch eine Säure.

Eigenschaften: Weißes kristallinisches Pulver von sandig säuerlichem Geschmack, röthet die Pflanzenfarben, in 66 Th. siedendem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in verdünnten Säuren, löst sich mit carminrother Farbe, bei starker Erhitzung unter Schwärzung, in concentrirter Schwefelsäure, es entsteht hierbei wahrscheinlich eine Doppelverbindung beider Säuren; mit Baryt neutralisirt bleibt nemlich in der Auflösung eine große Menge Baryt (Malaguti); wird durch anhaltendes Sieden, Abdampfen bei 100° in modificirte Schleimsäure verwandelt; bei der trocknen Destillation schwärzt sie sich, unter andern Produkten sublimirt Pyroschleimsäure.

Schleimsaure Salze.

Die Schleimsäure neutralisirt 2 Atome Basis, indem die beiden als Hydratwasser in der Formel aufgeführten Atome Wasser ganz oder zum Theil ersetzt werden durch Aequivalente von Metalloxiden. Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich, die andern, welche eine alkalische Erde oder ein schweres Metalloxid enthalten, sind unlöslich. Durch Behandlung mit Mineralsäuren werden die Metalloxide unter Freiwerdung der Schleimsäure entzogen. Das Silbersalz enthält 2 Aeq. Silberoxid, das Bleisalz ist $M, 2PbO + 2aq$; sie bildet mit Kali und Natron 2 Reihen von Salzen, in der einen Reihe ist ein Atom Wasser durch 1 Atom des Alkali's, in der andern sind zwei Atome Wasser durch 2 At. Alkali ersetzt. Diese Salze sind ihrer Zusammensetzung nach nur wenig bekannt. Das schleimsaure Silberoxid erhält man in Gestalt eines weißen gelatinösen Niederschlags.

Schleimsaures Ammoniak; $\bar{M} + 2AdH_4O$ (Malaguti). — **Darstellung:** Eine reine warme Auflösung von Schleimsäure wird mit kohlen-saurem Ammoniak übersättigt; nach dem Erkalten kristallisirt das Salz in vierseitigen abgeplatteten Prismen; sie lassen sich ohne Zersetzung umkristallisiren und verlieren bei 110° kein Ammoniak (Malaguti).

Schleimsaures Aethyloxid; $\bar{M}, 2AeO$. Von Malaguti entdeckt. — **Darstellung:** Man löst 1 Th. Schleimsäure in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung, der schwarzgewordenen Mischung setzt man 4 Th. Alkohol von 0,814 zu und läßt 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit alles zu einem Haufwerke von gefärbten Kristallen erstarrt ist, die man durch Waschen und neue Kristallisationen aus Alkohol rein erhält.

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende, dreiseitige Prismen von 1,17 spec. Gewicht bei 20°, bei 158° schmelzbar, bei 135° erstarrend, zerlegen sich bei 170° in Alkohol, Kohlensäure, Essigsäure, Brenzschleimsäure, es bleibt Kohle im Rückstand, sie lösen sich wenig in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser, die Auflösung schmeckt bitter und liefert beim Erkalten vierseitige Prismen mit rhombischer Basis, von 1,32 spec. Ge-

wicht, bei 158° schmelzend und bei 122° erstarrend, sie lösen sich in 2,27 kaltem Wasser und 155 Th. kaltem Alkohol, in siedendem leichter, unlöslich in Aether. Zerlegt sich beim Sieden der wässerigen Auflösung, schneller beim Zusatz von Kalk-, Baryt- und Strontianwasser in Alkohol und schleimsaure Salze. Trocknes Ammoniakgas wirkt unter 170° nicht darauf ein, in Ammoniakgas der trocknen Destillation ausgesetzt erhält man daraus ein sehr aromatisch riechendes Oel, was sich in Wasser mit gelber Farbe löst. In Chlorgas gelinde geschmolzen entsteht daraus eine gelbe, nicht kristallinische, in Alkohol sehr lösliche Materie.

Modificirte Schleimsäure.

Laugier beobachtete, dafs beim Kochen und kochendheissen Abdampfen einer gesättigten Auflösung von Schleimsäure in Wasser diese Säure neue Eigenschaften annimmt, es bleibt ein etwas gefärbter Rückstand von viel saureren Eigenschaften, als die Schleimsäure besitzt, sie geht in *modificirte Schleimsäure* über. Diese modificirte Schleimsäure unterscheidet sich von der Schleimsäure durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser und durch ihre Löslichkeit in Alkohol, so wie durch die Verschiedenheiten in den äusseren Eigenschaften der Verbindungen, die sie mit Basen bildet. Aus Alkohol kann sie durch freiwillige Verdunstung in quadratischen Blättchen kristallisirt erhalten werden, sie löst sich in 17,2 siedendem Wasser, in 73 Th. kaltem; löst man die kochend gesättigte Auflösung erkalten, so bilden sich darin Kristalle der gewöhnlichen Schleimsäure; ihre Salze sind leichter löslich wie die schleimsauren, in ihrer wässerigen Lösung sowie in Verbindung mit Basen geht sie leicht in gewöhnliche Schleimsäure über. Eine kochend gesättigte Lösung von modificirter Schleimsäure trübt sich bei Neutralisation mit Aetzammoniak, es schlägt ein unauf lösliches Ammoniak Salz dieser Säure nieder, während unter gleichen Verhältnissen eine Auflösung der gewöhnlichen Schleimsäure erst nach langer Zeit Kristalle absetzt. Durch trockne Destillation liefert die modificirte Schleimsäure die nemlichen Produkte wie die gewöhnliche.

In Beziehung auf die Zusammensetzung der kristallisirten veränderten Schleimsäure, hat *Malaguti* in beiden einerlei Mengen derselben Bestandtheile erhalten; durch die Analyse des Silbersalzes der modificirten Säure erhielt er hingegen weniger Silber als der Zusammensetzung des gewöhnlichen schleimsauren Silbers entspricht. Das Atomgewicht der letzteren ist 1208,546, das durch den Versuch gefundene der modificirten Säure 1329 und 1320, mithin um die Elemente eines Atoms Wasser gröfser. Die nähere Ausmittlung der Elemente dieses Silbersalzes kann allein die Frage über gleiche oder ungleiche Zusammensetzung beider Säuren zur Entscheidung bringen.

Pyroschleimsäure. Symb. $p\bar{M} + aq$.

Formel: $C_{10}H_6O_3 + aq$. (*Boussingault*, *Malaguti* und *Pelouze*). Von *Scheele* entdeckt und für Benzoësäure gehalten. *Bildung* durch trockne Destillation der *Schleimsäure*. 1 At. Schleimsäure enthält die Elemente von 1 At. Pyroschleimsäure, 6 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure. — *Darstellung*: Die flüchtigen, festen und flüssigen Produkte der Destillation der Schleimsäure werden zusammen im Wasserbade zur Trockne eingedampft und bei $130 - 140^{\circ}$ der Sublimation unterworfen. Das erhaltene gelbliche weisse Sublimat reinigt man durch Kristallisation aus Wasser. — *Eigenschaften*: Weifse, lange, glänzende Blätter, bei 130° schmelzend, in etwas höherer Temperatur ohne Rückstand verdampfend, legt sich bei der Sublimation gewöhnlich in öligen Tropfen an, die beim Erkalten kristallinisch erstarren; sie ist unveränderlich an der Luft, in 26 Th. kaltem Wasser (*Houtton-Labillardiere*, in 4 Th. siedendem Wasser (*Trommsdorff*)) löslich. Aus Wasser kristallisirt besitzt sie das Ansehen der Benzoësäure, von der sie sich durch ihre gröfsere Löslichkeit in kaltem Wasser unterscheidet; sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch Salpetersäure nicht zersetzt.

Pyroschleimsaure Salze.

In den Verbindungen der Pyroschleimsäure mit Basen wird das Hydratwasser der Säure durch ein Aequivalent der Base ersetzt; das pyroschleimsaure Aethyloxid, -Baryt und -Silberoxid sind wasserfrei. Alle neutralen pyroschleimsauren Salze mit metallischer Basis sind löslich, die alkalischen sind leichtlöslich in Wasser und zum Theil in Alkohol, die übrigen schwerlöslich und kristallisirbar. Basisch essigsaures Bleioxid wird von der Säure gefällt.

Pyroschleimsaures Aethyloxid; p̄Mu, AeO. Von *Malaguti* entdeckt. — *Darstellung*: 10 Th. Pyroschleimsäure, 20 Th. Weingeist (von 0,814) und 5 Th. concentrirter Salzsäure werden unter 5maliger Cohobation der Destillation unterworfen. Das Produkt der letzteren Destillation liefert mit Wasser vermischte die Verbindung; sie scheidet sich in ölartigen Tropfen ab, welche nach einiger Zeit kristallinisch erstarren. Man wäscht sie mit Wasser und unterwirft sie der Destillation; das zuletzt übergehende ist rein und wasserfrei. — *Eigenschaften*: Farblose, durchsichtige, breitgedrückte Prismen mit rhomboidaler Zuspitzung, fettig im Anfühlen, von aromatisch eigenthümlichem Geruch und ähnlichem Geschmack und 1,297 spec. Gewicht, schmelzbar bei 34°, siedet bei 208—240°; das spec. Gewicht des Dampfes ist 4,859. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, nicht entzündlich in einer Lichtflamme, färbt sich beim Aufbewahren; in Ammoniakgas unveränderlich, zersetzbar durch Alkalien, löslich und zersetzbar durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure. In Chlorgas gebracht erleidet er eine eigenthümliche Veränderung, er schmilzt darin unter Erwärmung, ohne Entwicklung von Salzsäure oder einem andern Produkt und sein Gewicht verdoppelt sich. Nach der Entfernung des freien Chlors hat man eine syrupartige farblose Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruch und eine bitter anhaltendem Geschmack; sein spec. Gewicht ist 1,496, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in der Wärme zersetzbar unter Salzsäureentwicklung und Schwärzung, leichtlöslich in Alkohol und Aether, in Wasser und feuchter Luft undurchsichtig und milchähnlich werdend; er wird hierbei unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Mit Kalilauge in Berührung tritt starke Erhitzung ein, der Aether färbt sich und es bildet sich ein weißer käseähnlicher Absatz, der bei Zusatz von Wasser und Erwärmung verschwindet, die Auflösung entwickelt in diesem Fall Alkohol, sie ist braunroth gefärbt, enthält Chloralkalium, aber keine Pyroschleimsäure. In Alkohol gebracht, der mit Ammoniakgas gesättigt ist, schwärzt sich der Aether unter Bildung von Salmiak und blausaurem Ammoniak. Nach *Malaguti* verbindet sich das pyroschleimsaure Aethyloxid in diesem neuen Produkt mit 8 At. Chlor (seinem gleichen Gewicht). Seine empirische Formel ist $C_{14}H_{16}O_6Cl_8$, was mit dem Resultate seiner Analyse genau übereinstimmt. Ueber die Art, wie die Bestandtheile in diesem Produkt mit einander vereinigt sind, weiß man nichts, jedenfalls scheint die Entwicklung von Alkohol bei seiner Zersetzung mit Alkalien darauf hinzudeuten, daß die Pyroschleimsäure und nicht das Aethyloxid hierbei eine Veränderung erlitten hat. Die neue Verbindung kann nach *Berzelius* seyn ein Gemenge von pyrotraubensaurem Aethyloxid mit der niedrigsten Chlorstufe des Kohlenstoffs $C_4H_{10}O$, C_6H_6O , C_4Cl_6 .

Schwammzucker.

Wiggers erhielt durch Ausziehung des Mutterkorns mit Alkohol und Behandlung des weingeistigen Extrakts mit Wasser eine süß schmeckende Flüssigkeit, aus der sich, zur Syrupconsistenz abgedampft, geschobene, vierseitige, mit zwei Flächen zugespitzte, farblose, durchsichtige Prismen absetzen, welche sich leicht im Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen und mit Hefe in Berührung Alkohol und Kohlensäure liefern; beim

Liebig organ. Chemie.

Erhitzen schmelzend, in höherer Temperatur sich mit Caramelgeruch verkohlend; mit Salpetersäure erhitzt liefern sie Kleesäure, mit essigsauerm Kupferoxid gekocht wird kein Kupferoxidul gefällt, eine Eigenschaft, worin sich diese Zuckerart von Rohrzucker unterscheidet. Nach einer von *Pelouze* und *J. L.* angestellten Analyse mit nicht ganz reiner Materie erhielten sie 38,3487 p. c. Kohlenstoff und die übrigen Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, in dem nämlichen Verhältniß wie im Wasser, so dafs seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{12}H_{26}O_{11}$ genau ausgedrückt wird.

Der unter dem Namen Schwammzucker von *Braconnot* beschriebene Körper ist Mannit.

Geschmackloser Zucker.

Thenard erwähnt in seinem Handbuch der Chemie, 6. Ausg. T. 4. S. 351, dafs er zuweilen aus dem diabetischen Harn (*Diabetes insipidus*) anstatt des gewöhnlichen in seinem Verhalten mit dem Traubenzucker identischen Zuckers, eine grofse Quantität völlig geschmackloser oder sehr wenig süfser Kristalle erhalten habe, eine Beobachtung, die von *Bouchardat* neuerdings bestätigt wurde. Dieser geschmacklose Zucker geht mit Ferment in die Weingährung über, mit $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure und hinreichendem Wasser gekocht nimmt er den Geschmack des Traubenzuckers an, dessen Form und Löslichkeit er im übrigen besitzt. Dieser Körper verdient eine genauere Untersuchung.

Vorkommen und Bildung des Zuckers.

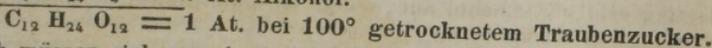
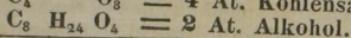
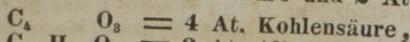
Bei dem Traubenzucker sind mehrere Verfahrungsweisen angegeben, aus denen hervorgeht, dafs Zucker aus Holzfaser und Stärke entstehen kann, wenn diese Materien unter gewissen Bedingungen mit Säuren in Berührung gebracht werden; es entsteht ebenfalls Zucker durch Berührung von Stärke mit einem warmen Auszug von gekeimtem Getreide; es ist ferner erwähnt worden, dafs durch Zerlegung des *Salicins*, des *Phloridzins* mit Säuren, dafs durch Berührung von *Amygdalin* mit dem Weifsen von süfßen und bitteren Mandeln unter andern Materien ebenfalls Zucker gebildet wird. Diese Entstehungsweisen sind für die Pflanzenphysiologie von grofser Wichtigkeit, indem sie Aufschluß über eine Menge von Erscheinungen geben. In Stärkmehl enthaltenden Früchten und Saamen entwickelt sich beim Keimungsprozefs Zucker, sie werden süfs, indem das Stärkmehl verschwindet; es ist evident, dafs hierbei die Veränderung von einer stickstoffhaltigen Materie abhängig ist, welche ein Auszug von gekeimtem Getreide aufgelöst enthält und die man *Diastase* genannt hat. Obwohl die eigentliche Wirkungsweise der *Diastase* noch nicht genügend erforscht ist, so bleibt es eine unläugbare Thatsache, dafs der Vorgang selbst kein organischer, sondern ein chemischer Procefs ist. Der Zucker wird bei der Entwicklung der jungen Pflanze zur Bildung ihres Skeletts verbraucht, er verschwindet bei den meisten mit der Entstehung der Holzfaser. Holzfaser und Zucker sind bei gleichem Kohlenstoffgehalt nur durch das Verhältnifs von einander verschieden, in welchem sie die Elemente des Wassers enthalten. Bei dem Reifen von fleischigen Früchten, Äpfeln, Birnen und anderm Winterobst bemerkt man die umgekehrte Erscheinung; im unreifen Zustande bestehen sie grofsentheils aus Zellgewebe, was die Elemente der Holzfaser enthält, in welchem ein Saft eingeschlossen ist, der wenig Zucker, eine gummige Materie und eine grofse Menge freie Säure enthält; bei dem Reifen derselben verschwindet ein Theil der Säure durch den Einflufs des Sauerstoffs der Luft, das Zellgewebe vermindert sich und an seiner Stelle vergrößert sich der Gehalt an Zucker; anstatt einer harten, holzigen, sauren Frucht hat man bei manchen Birnsorten einige Wochen nachher, nachdem sie vom Baume genommen, einen syrupartigen, süfßen Saft, der von einer lederartigen Schale umgeben ist.

Weingeistige Gährung.

Mit *geistiger Gährung* bezeichnet man eine eigenthümliche Zersetzungsweise der Zuckerarten, in der sich ihre Elemente zu neuen, unter denselben Umständen stets gleichbleibenden, Verbindungen ordnen.

Bei Berührung von vielen in Zersetzung begriffenen, faulenden oder verwesenden Materien mit einer Zuckerlösung verschwindet bei einer Temperatur zwischen $+4^{\circ}$ bis 30° nach 24 Stunden oder länger der süße Geschmack der Auflösung, es entwickelt sich reines kohlensaures Gas und die Flüssigkeit erhält berauschende Eigenschaften; sie enthält Alkohol, den man durch Destillation daraus gewinnt. Vergleicht man die Zusammensetzung der Produkte, die man bei diesem Zersetzungsproceß erhält, mit der des Zuckers, woraus sie hervorgegangen sind, so findet man in dem Kohlenstoffgehalte derselben den Kohlenstoffgehalt des Zuckers wieder.

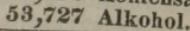
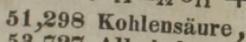
Der Traubenzucker enthält, in dem bei 100° getrockneten Zustande, die Elemente von 4 At. Kohlensäure und 2 At. Alkohol.



Hiernach müssen sich von 1 At. kristallisirtem Traubenzucker bei der Gährung 2 At. Wasser trennen, und 100 Th. von diesem Zucker müssen liefern 44,84 Kohlensäure, 47,12 Alkohol und 9,04 Wasser. *Guerin-Varry* erhielt in seinen Versuchen auf 10,572 Kohlensäure, 11,071 Alkohol und 10,632 Kohlensäure auf 11,066 Alkohol, in dem einen also auf 44,82 Kohlensäure 46,95 Alkohol, in dem andern auf dieselbe Menge Kohlensäure 47,0 Alkohol. Es geht hieraus hervor, dafs in der Gährung durch eine einfache Umsetzung der Elemente des Zuckers die neuen Produkte gebildet werden, ohne dafs die Elemente des Körpers, welcher die Metamorphose hervorbringt, Antheil daran nehmen.

Nach der Formel, die wir für die Zusammensetzung des kristallisirten Rohrzuckers angenommen haben, enthält derselbe die Elemente von 4 At. Kohlensäure, 2 At. Aethyloxid und 1 At. Wasser, und es fehlen mithin die Elemente von 1 At. Wasser, um bei seiner Zersetzung die nämlichen Produkte zu geben, die man von 1 At. trockenem Traubenzucker erhält.

Durch genaue Versuche ist ermittelt worden, dafs von 100 Theilen Rohrzucker 50,3 bis 51,27 Kohlensäure und 52,62 Alkohol erhalten werden. Die Summe der Gewichte der Produkte beträgt 103,89, mithin mehr als das Gewicht des der Gährung unterworfenen Zuckers. Diesen Mehrbetrag findet man als Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs, wo sie beide Wasser bilden, in dem erhaltenen Alkohol wieder. Es ist demnach gewifs, dafs bei der Gährung des Rohrzuckers die Elemente von 1 At. Wasser Antheil an der Metamorphose nehmen. 100 Theile Rohrzucker und 5,025 Wasser ($\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$) liefern bei der Gährung



Der Proceß der Gährung ist die Fäulnifs eines stickstofffreien Körpers, das heift eine Metamorphose, in welcher sich die Elemente eines zusammengesetzten Atoms je nach ihren speciellen Anziehungen zu festeren, innigeren Verbindungen ordnen. Sie wird bewirkt durch alle Körper, deren Elemente sich an und für sich in einem Zustande der Umsetzung befinden. Bei sehr zusammengesetzten stickstoffhaltigen Materien fängt die Fäulnifs (Gährung) für sich bei Gegenwart von Wasser und einer erhöhten Temperatur an und dauert von selbst bis zur Zerstörung des Körpers fort; stickstofffreie hingegen bedürfen der Gegenwart eines

in Fäulnis (in Gährung) befindlichen stickstoffhaltigen Körpers; der in Zersetzung begriffene *Pflanzenleim*, *Kleber*, das *vegetabilische Eiweiß*, die man im Allgemeinen mit *Ferment* bezeichnet, eignen sich hierzu am besten; faulende thierische Stoffe jeder Art können aber dieselbe Zersetzung hervorbringen.

Die Gährung oder Fäulnis findet nur bei zusammengesetzten organischen Atomen einer höheren Ordnung statt. Das Verhalten dieser Verbindungen gegen alle darauf einwirkende Agentien zeigt, daß die Kraft, mit welcher ihre Elemente zu der eigenthümlichen Verbindung zusammengehalten sind, sehr schwach ist. Jeder darauf einwirkende Körper veranlaßt eine neue Ordnung dieser Elemente, es entstehen neue zusammengesetzte Produkte, welche selbst in einer und derselben Zersetzungsweise von einander verschieden sind. Man kann annehmen, daß die Atome dieser zusammengesetzten Körper, zu welchen die Zuckerarten gehören, nur durch das Beharrungsvermögen, durch die Trägheit zusammengehalten sind, daß jede Störung des Gleichgewichts in der Anziehung der Elemente eine neue Ordnung derselben bedingt. Zu diesen Störungen gehört nun der Einfluß, den ein in Zersetzung begriffener Körper auf einen andern ausübt, welcher der nämlichen Zersetzungsweise fähig ist. Das Ferment ist ein faulender Körper, dessen Atome sich in einer beständigen Umsetzung, in einer unaufhörlichen Bewegung befinden. Diese Bewegung theilt sich den Atomen des Zuckers mit, sie hebt das statische Moment in der Anziehung seiner Elemente auf; indem sie aufhören in dem Zustande oder in der Ordnung zu beharren, in welcher sie Zucker bilden, vereinigen sie sich nach ihren speciellen Anziehungen. Der Kohlenstoff des Zuckers theilt sich in den Wasserstoff und Sauerstoff, es entsteht auf der einen Seite eine Kohlenstoffverbindung, welche den größten Theil des Sauerstoffs (Kohlensäure), auf der andern eine Kohlenstoffverbindung, die allen Wasserstoff (Alkohol) enthält. Diese Zersetzungsweise ist bei allen faulenden oder überhaupt bei allen in einer Metamorphose begriffenen organischen Körpern die nämliche, nur mit dem Unterschiede, daß die Produkte je nach der Zusammensetzung der in Fäulnis begriffenen Materien wechseln.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Rohrzucker, ehe er in die geistige Gährung übergeht, bei Berührung mit Ferment sich in Traubenzucker verwandelt, daß es mithin der Traubenzucker allein ist, welcher in Kohlensäure und Alkohol hierbei zerfällt.

Milchzucker ist zu den Zuckerarten gerechnet worden, weil als eine wohlbewiesene Thatsache angesehen werden muß, daß derselbe in der Milch unter denselben Erscheinungen verschwindet, welche die Gährung der andern Zuckerarten charakterisiren, wenn sie sich selbst bei einer angemessenen Temperatur überlassen wird; es entwickelt sich nämlich kohlen-saures Gas und in der Flüssigkeit findet sich Alkohol. Auch bei dem Milchzucker ist es ausserordentlich wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiß, daß er vor seinem Zerfallen in die genannten Produkte in Traubenzucker übergeht, denn die Gährung der Milch findet erst nach ihrem Sauerwerden statt, und zu Ende derselben findet sich in dem Rückstande eine große Menge einer organischen Säure. Man weiß nun, daß durch die Wirkung vieler Säuren der Milchzucker in Traubenzucker verwandelt wird und man kann kaum daran zweifeln, daß vor oder während der Gährung der Milch die nämliche Transformation vor sich geht.

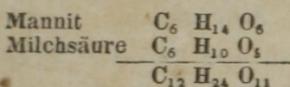
Bei der Gährung von zuckerhaltigen Pflanzensäften scheinen die Elemente anderer darin aufgelöster Bestandtheile wesentlichen Antheil an der Bildung der hierbei auftretenden Produkte zu nehmen. Durch die Einwirkung der Luft auf Trauben und Obst und andere Pflanzensäfte wird eine Veränderung der aufgelösten stickstoffhaltigen Materien des Klebers, Pflanzenleims, vegetabilischen Eiweißes eingeleitet, in Folge deren die Zersetzung des Zuckers beginnt und bis zu seinem völligen Verschwinden von selbst fortfährt. Nach dem Beginnen der Gährung dieser Pflanzensäfte kann die Luft abgeschlossen werden, ohne daß damit selbst die Zersetzung aufgehoben wird, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Saftes schlagen sich unaufhörlich als sogenannte *Hefe*, *Ferment*, nieder, man findet in den

gegohrnen Flüssigkeiten neben Alkohol noch andere Substanzen, *Oenanthsäureäther*, *Fuselöl*, welche vor der Gährung in den Säften nicht vorhanden waren, sie sind höchst wahrscheinlich Erzeugnisse gegenseitiger Einwirkungen der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Saftes auf den darin enthaltenen Zucker; doch ist dieser Proceß nach dieser Seite hin zu wenig erforscht, als daß man jetzt schon eine Erklärung versuchen könnte.

Eine ganz bestimmte Aufeinanderwirkung der aufgelösten Stoffe findet in der sogenannten *schleimigen Gährung* statt, als deren Hauptprodukte *Mannit* und *Milchsäure* auftreten.

Schleimige Gährung.

Wenn der Saft von Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln oder andern zuckerhaltigen Materien, einer Temperatur von 30—40° ausgesetzt wird, so stellt sich eine lebhaft Gasentwicklung ein, der Rohrzucker geht in Traubenzucker über, es entwickelt sich kohlen-saures Gas, nach beendeter Zersetzung ist der Zucker völlig verschwunden, in der Flüssigkeit findet man nur Spuren von Alkohol, an seiner Stelle enthält sie aber eine reichliche Menge *Milchsäure* und *Mannit*; sie enthält ausserdem einen durch Alkohol in Gestalt eines dicken syrupartigen Schleims fällbaren Körper, der genau die Zusammensetzung des arabischen Gummi's besitzt. *Milchsäure* und *Mannit* so wie der schleimige Körper scheinen hierbei in Folge der Einwirkung der stickstoffhaltigen eiweisartigen Bestandtheile des Saftes auf den Zucker entstanden zu seyn, ausser Ammoniak kann kein anderer stickstoffhaltiger Körper in der gegohrnen Flüssigkeit aufgefunden werden. Das arabische Gummi oder ein demselben gleich zusammengesetzter Körper enthält aber die Elemente des Rohrzuckers in den nämlichen Gewichts- und Atomverhältnissen, und *Milchsäure* und *Mannit* enthalten zusammen die Elemente des getrockneten Traubenzuckers minus 1 At. Sauerstoff.



Es ist denkbar, daß beide in Folge einer Desoxidation des Zuckers entstehen, von welchem 1 At. Sauerstoff an die Elemente der stickstoffhaltigen Bestandtheile getreten ist. Die schleimige Gährung wird in reinem Zucker hervorgerufen, wenn er in 20 Th. Wasser gelöst wird, welches vorher mit stärkmehlfreier Bierhefe oder mit Kleber gekocht wurde und man diese Auflösung einer Temperatur von 30—40° längere Zeit aussetzt. (*Desfosses, Pelouze.*) Verdünnte Schwefelsäure, Galläpfelaufgufs und viele andere Materien verhindern diese Zersetzung. Ihres Zusammenhanges wegen mit dem Zucker, der zu ihrer Entstehung Veranlassung giebt, sollen beide in dem Folgenden abgehandelt werden.

Mannit.

Formel: $C_6 H_{14} O_6$. — Dieser Körper macht den Hauptbestandtheil der *Manna* aus, von welcher sein Name abgeleitet ist; er findet sich in dem ausgeschwitzten Saft mancher Kirsch- und Aepfel-Bäume, in vielen Schwämmen und manchen Wurzeln, namentlich im Selerie, in dem bei höherer Temperatur gegohrnen Saft der Runkelrüben, gelben Rüben und Zwiebeln; er ist ferner in der Flüssigkeit enthalten, welche bei der Verwandlung der Stärke in Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird.

§. 147. *Darstellung.* Zu seiner Darstellung benutzt man gewöhnlich seine Leichtkristallisirbarkeit aus Alkohol. Die Materien, welche Mannit enthalten, werden mit Alkohol kochend behandelt, in dem er sich leicht löst. Beim Erkalten

dieser Auflösung setzt er sich daraus größtentheils in feinen Kristallen ab, die man durch wiederholte Kristallisationen rein erhält. Um aus dem gegohrnen Saft der Runkelrüben Mannit zu erhalten, dampft man denselben nach Vollendung der schleimigen Gährung bis zur Syrupconsistenz ab, und mischt ihn noch heiß mit seinem gleichen Volumen Alkohol, wo sich ein dicker, schlüpfriger, zäher Schleim abscheidet. Aus der alkoholischen Lösung kristallisirt nach der Entfernung des Alkohols Mannit in gefärbten Kristallen, die man auf die beschriebene Weise reinigt.

§. 148. *Eigenschaften*: Der Mannit stellt sich gewöhnlich in dünnen, farblosen, durchscheinenden, seidenartig glänzenden, 4seitigen Prismen dar, von schwachem süßem Geschmack, ist leichtlöslich im Wasser, schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heißem Alkohol. Die wässerige Lösung kann durch faulende Stoffe nicht in Gährung versetzt werden; er schmilzt in der Hitze ohne Gewichtsverlust zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Wird durch Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure, nicht in Schleimsäure, durch Behandlung mit übermangansaurem Kali in kleesaurer Kali verwandelt. Mit concentrirter Arsensäure in Berührung nimmt er eine ziegelrothe Farbe an. Seine wässerige Auflösung löst Bleioxid auf.

Milchsäure.

Formel der Milchsäure in dem Zinksalz: $C_6H_{10}O_6$. Symb. \bar{L} . Das Milchsäurehydrat ist $C_6H_{10}O_6 + aq = \bar{L}, aq$.

Entdeckt von *Scheele* in den sauren Molken. Als *Acide nancéique* beschrieben von *Bracconot*. Die Milchsäure kommt nach *Berzelius* als Bestandtheil vieler Flüssigkeiten des thierischen Körpers vor, namentlich ist sie in dem Urin, verbunden mit Harnstoff, vorhanden (*Henry*), sie erzeugt sich bei dem Sauerwerden der Milch, bei der Gährung vieler Pflanzensäfte und bei der Fäulniß thierischer Materien. Die Säure in dem gegohrnen Runkelrübensaft, den gegohrnen weißen Rüben (*Brassica Rapa*), dem Sauerkraut, den gegohrnen Abkochungen von Reis und Brechnüssen (*Nux vomica*), in saurerer Gerberlohe (*Jusée*), sauer gewordenem Hafer-schleim, Mandelemulsion, ist größtentheils reine Milchsäure.

Darstellung: Zu ihrer Darstellung wird milchsaurer Baryt in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit befreit man zuerst bei gelinder Wärme, zuletzt durch Abdampfen in der Leere über Schwefelsäure von allem Wasser. Man erhält auf diese Weise Milchsäurehydrat, was man durch Auflösung in Aether nach der Verdampfung des Aethers vollkommen rein erhält.

Eigenschaften: Das Hydrat der Milchsäure stellt eine syrupähnliche, farblose Flüssigkeit dar, von 1,215 spec. Gewicht bei 20°, von sehr saurem Geschmack, der sich durch Verdünnen mit Wasser auffallend vermindert, aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, sie ist mischbar mit Alkohol und Aether.

Bei einer Temperatur von 250° zerlegt sich das Milchsäurehydrat. Das bemerkenswerthe Produkt dieser Zersetzung ist ein weißer kristallinischer Körper, den man gewöhnlich *sublimirte Milchsäure* nannte. Der größte Theil der Milchsäure verwandelt sich in diese Materie, die

in weissen glänzenden Kristallen sublimirt. Durch Pressen zwischen Druckpapier und Kristallisation aus Alkohol wird sie vollkommen rein erhalten und stellt in diesem Zustande farblose, glänzende, rhomboidale Blätter dar, welche bei 107° schmelzen und bei 250° unverändert sublimiren. Die erhitzte Substanz verflüchtigt sich an der Luft in weissen reizenden Dämpfen, die sich entzünden lassen; sie besitzt einen schwach sauren Geschmack, löst sich sehr langsam in kaltem, schnell und leicht in kochendem Wasser, an der Luft ziehen die Kristalle Wasser an und zerfliessen. Aus diesen Auflösungen können die Kristalle nicht wiedererhalten werden; beim Abdampfen erhält man einen Syrup, welcher die Zusammensetzung des Milchsäurehydrats und alle ihre Eigenschaften besitzt.

Das Bemerkenswerthe in diesem Körper ist seine Zusammensetzung; sie wird durch die Formel $C_6 H_8 O_4$ ausgedrückt und unterscheidet sich von der Zusammensetzung der Milchsäure durch die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser, welche die letztere mehr enthält, was ihre Bildung aus der Milchsäure erklärt. Als strenger Beweis für diese Zusammensetzung kann die Verwandlung in Milchsäurehydrat betrachtet werden, welche bei ihrer Auflösung in Wasser vor sich geht.

Da bis jetzt durch Verbindung der Milchsäure mit Basen nur das Hydratwasser des Hydrats, also nur 1 At. Wasser, abgeschieden und ersetzt werden konnte durch Aequivalente von Metalloxiden, und die damit verbundene Säure als wasserfrei zu betrachten ist, so scheint die sog. sublimirte Milchsäure ein Zersetzungsprodukt der wasserfreien Säure zu seyn, von der sich die Elemente von 1 At. Wasser getrennt haben. Eine nähere Untersuchung ihrer Eigenschaften so wie ein genaueres Studium der milchsäuren Salze muß diese Frage entscheiden. Jedenfalls bleibt es merkwürdig, daß dieses Sublimat die Fähigkeit besitzt, 2 At. Wasser wieder aufzunehmen, von denen nur 1 At. abscheidbar durch Metalloxide (durch Zinkoxid) ist.

Die Milchsäure löst frisch gefällten phosphorsauren Kalk in Menge auf, eine Eigenschaft, welche der Essigsäure abgeht; sie bringt Eiweiß zum Gerinnen, läßt sich mit kalter Milch ohne Veränderung mischen, coagulirt sie aber beim Erhitzen.

Milchsaurer Harnstoff. Formel: \bar{L} , $C_3 O_2 N_2 H_8$.

Als Bestandtheil des Urins von *Cap* und *Henry* entdeckt.

Darstellung. Man erhält diese Verbindung direct durch wechselseitige Zersetzung von milchsäurem Kalk mit oxalsäurem Harnstoff; nach Entfernung des oxalsäuren Kalks dampft man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab und läßt sie in einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure oder in der Leere kristallisiren.

Aus dem Menschenharn kann man diese Verbindung direct darstellen, wenn man ihn bis zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, durch Zusatz von kohlen-säurem Kalk die freie Säure hinwegnimmt, die durch Abkühlen sich abscheidenden Salze entfernt und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Bildung eines kristallinischen Absatzes weiter concentrirt. Sie wird jetzt mit einer Mischung von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Aether bei gelinder Erwärmung digerirt, wo sich der milchsäure Harnstoff auflöst. Durch Verdampfung der Lösung erhält man ihn in gelblichen prismatischen Nadeln kristallisirt, die man durch Behandlung mit Kohle entfärbt.

Eigenschaften. Der milchsäure Harnstoff kristallisirt in sechsseitigen, farblosen Nadeln von frischem, stechendem Geschmack; die Kristalle ziehen Wasser aus der Luft an und zerfliessen, sie lösen sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Beim gelinden Erhitzen schmelzen sie und verflüchtigen sich ohne Zersetzung; bei raschem Erhitzen werden sie zersetzt, indem ein kohlgiger Rückstand bleibt.

Nach der Untersuchung von *Cap* und *Henry* unterscheidet sich der milchsäure Harnstoff in seiner Zusammensetzung von dem oxal- und salpetersäuren Harnstoff, insofern die letzteren noch 1 At. Wasser in chemischer Verbindung enthalten, das in dem ersteren fehlt.

Milchsaure Salze.

In den neutralen milchsauren Salzen ist das Hydratwasser der Säure durch 1 Aeq. Metalloxid ersetzt; man kennt keine sauren Salze, wohl aber scheint sie basische Salze zu bilden, welche nicht untersucht sind. Die allgemeine Formel der neutralen milchsauren Salze ist \bar{L} , MO. Alle milchsauren Salze sind löslich im Wasser. Die Schwerlöslichkeit des milchsauren Zinkoxids in kaltem Wasser wurde von *Braconnot* zuerst zur Reindarstellung eines milchsauren Salzes und zur Scheidung von fremden Salzen benutzt.

Milchsaures Aethyloxid ist nicht bekannt.

Milchsaures Ammoniumoxid, Kali, Natron, sind zerfließlich.

Milchsaurer Baryt. Dieses Salz erhält man durch Fällung von milchsaurem Zinkoxid mit Barytwasser; es ist im Wasser sehr löslich und trocknet an der Luft zu einer durchscheinenden nicht kristallinischen Masse ein. Es dient zur Darstellung der Milchsäure.

Milchsaurer Kalk; \bar{L} , CaO. Dieses Salz ist in den Krähenaugen nach *Corriol* fertig gebildet enthalten. Man kann es daraus erhalten, wenn die geraspelten Krähenaugen mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit zur Extractconsistenz abgedampft und dieser Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt wird, welcher den milchsauren Kalk auflöst. Wird der Alkohol durch Destillation entfernt und die concentrirte Flüssigkeit der Ruhe überlassen, so kristallisirt daraus das Salz in gelben körnigen Kristallen, die man durch Behandlung mit Kohle und neue Kristallisationen reinigt. Die Krähenaugen enthalten 2—3 p. c. milchsauren Kalk. Man kann es leicht aus sauren Molken gewinnen, wenn diese bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt und die alkoholische Flüssigkeit, welche alle Milchsäure enthält, mit Kalkhydrat oder Kreide gesättigt wird. Man destillirt alsdann den Alkohol bis zur Trockne im Wasserbad ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und läßt ihn kristallisiren. (*Henry*.) Der milchsaure Kalk kristallisirt in weissen concentrisch vereinigten feinen Nadeln, die sich in kochendem leichter wie in kaltem Wasser lösen; er enthält 29,5 p. c. Kristallwasser = 5 Atome, welche beim Erhitzen entweichen, während das Salz schmilzt.

Milchsaures Zinkoxid; \bar{L} , ZnO. Man stellt dieses Salz am besten aus Sauerkraut auf folgende Weise dar. Das Sauerkraut wird mit Wasser zum Sieden erhitzt und der heissen Flüssigkeit solange kohlenensaures Zinkoxid zugesetzt als man noch ein Aufbrausen bemerkt. Die Flüssigkeit wird geklärt und zur Syrupdicke abgedampft, wo das milchsaure Zinkoxid kristallisirt. Die Kristalle entfärbt man durch Kohle und reinigt sie durch wiederholte Kristallisationen. Man verfährt auf dieselbe Weise, wenn man es aus sauren Molken oder aus Rübensaft darstellen will, mit dem Unterschied jedoch, daß man diese Flüssigkeiten bis zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, mit Alkohol mischt, wo sich die Milchsäure löst, während Schleim, Milchzucker und fremde Substanzen zurückbleiben. Die alkoholische Lösung der Milchsäure behandelt man nach der Entfernung des Alkohols mit Zinkoxid wie oben angeführt.

Das milchsaure Zinkoxid kristallisirt beim Erkalten der kochend heiss gesättigten Lösung in schiefen vierseitigen Prismen, welche 3 At. Wasser enthalten. Die wässrige Lösung giebt mit Alkohol vermischt einen weissen Niederschlag, welcher ein basisches Salz eingemengt enthält, was sich im Wasser löst und daraus kristallisirt; es scheint 3 At. Zinkoxid zu enthalten, doch bedarf diese Analyse einer Bestätigung.

Die folgenden milchsauren Salze: *Milchsaures Kali, Natron, Ammoniumoxid, Thonerde, Nickeloxid, Bleioxid, Quecksilberoxid*, sind leicht löslich und nicht in regelmäßigen Kristallen zu erhalten.

Milchsaure Bittererde bildet kleine Kristallblättchen, ist in 30 Th. kaltem Wasser löslich und enthält 3 At. Wasser.

Milchsaures Eisenoxidul, \bar{L} , FeO , 3aq, — Kupferoxid, \bar{L} , CuO , 2aq, — Silberoxid sind kristallisirbar.

VI) Methyl.

Formel: C_2H_6 Symb. Me.

2 At. Kohlenstoff	=	152,88
6 At. Wasserstoff	=	37,44
1 At. Methyl	=	190,32

Mit Methyl bezeichnen wir das hypothetische Radical des Holzgeistes und seiner Verbindungen, entsprechend in seinem chemischen Charakter dem Aethyl, von welchem es sich, wie man leicht bemerkt, durch seine Zusammensetzung unterscheidet. Seine Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor, Iod, Brom, können durch Behandlung des Methyloxidhydrats mit Schwefelsäure oder mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Iods gebildet und dargestellt werden.

Alle Verbindungen des Methyls lassen sich aus dem Holzgeist darstellen, welcher als Produkt der trocknen Destillation des Holzes zuerst von Taylor entdeckt wurde.

Die Ausmittelung seiner chemischen Natur, seiner Zusammensetzung so wie die seiner Verbindungen, gehört Dumas und Peligot an, welche ihre wichtigen Entdeckungen in den Annales de chimie Bd. LVIII. S. 5. bekannt gemacht haben. Alles Folgende ist aus ihren Abhandlungen entnommen.

Methyloxid.

Formel: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{MeO}$. (Dumas und Peligot, Kane.)

Darstellung: Man unterwirft eine Mischung von gleichen Raumtheilen Schwefelsäurehydrat und Methyloxidhydrat (reinem Holzgeist) der Destillation und leitet die sich entwickelnden Gase zuerst in Kalkmilch, sodann durch mehrere dreihalsige Flaschen, die mit reinem Wasser angefüllt sind. Die wässerigen Flüssigkeiten enthalten Methyloxid in Auflösung. Man erhält beim gelinden Erwärmen daraus reines Methyloxid, was sich als Gas entbindet; es wird über Quecksilber aufgefangen, und kann durch Stehenlassen über Kalihydrat von allem Wasser und den Dämpfen von Methyloxidhydrat, von denen es begleitet ist, befreit werden.

Eigenschaften: Farbloses Gas, von angenehmem Aethergeruch, leicht entzündlich, mit blafsblauer Flamme brennend, wird bei -16° nicht flüchtig, löst sich in Wasser, was 37 Volumina davon aufnimmt und einen Aethergeruch und beifsenden Geschmack annimmt; es wird von Alkohol, von Methyloxidhydrat und concentrirter Schwefelsäure in größerer Quantität als von Wasser aufgenommen, durch Zusatz von Wasser trennt es sich von der Schwefelsäure. Leitet man gleichzeitig Methyloxidgas und die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einen abgekühlten Ballon, so vereinigen sich beide zu neutralem schwefelsaurem Methyloxid. (Regnault.) Es vereinigt sich mit den übrigen Sauerstoffsäuren zu neutralen und sauren Methyloxidsalzen. Seiner Zusammensetzung nach enthält es die nämlichen Bestandtheile und in dem nämlichen relativen Verhältnisse wie das Aethylhydrat (Alkohol). Nach dem specifischen Gewichte des Gases 1,6008 enthält es in 1 Vol. Ein Vol. Kohlenstoff, 3 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas.

*Methyloxidhydrat. Holzgeist.*Formel: $C_2H_6O + aq.$ Symb. MeO, aq.

Darstellung: Der im Handel vorkommende Holzgeist ist sehr unrein, er enthält neben Methyloxidhydrat, was darin in größter Menge vorhanden ist, Aceton und mehrere andere brennbare Flüssigkeiten. Die Fähigkeit des Methyloxidhydrats, mit Chlorcalcium eine Verbindung einzugehen, welche beim Siedpunkte des Wassers nur schwierig getrennt wird, benutzt man vortheilhaft zu seiner Reinigung. Zu diesem Zwecke wird der concentrirte käufliche Holzgeist mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium in einer Retorte zusammengebracht, und die Mischung im Wasserbade bei Siedhitze so lange erhitzt, als noch flüchtige Materien überdestilliren. Zu dem Rückstand in der Retorte bringt man ein dem Volumen des angewendeten Holzgeistes gleiches Volumen Wasser und setzt die Destillation im Wasserbade fort. Das jetzt übergehende ist wasserhaltiges reines Methyloxid, was man durch Rectifikation über gebrannten Kalk rein und wasserfrei erhält.

Es ist zuweilen der Fall, das bei dieser zweiten Destillation die ersten übergehenden Tropfen, wenn sie mit Wasser vermischt werden, sich noch milchig trüben; in diesem Falle muß die Vorlage gewechselt werden.

Eigenschaften: Das Methyloxidhydrat stellt eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit dar von eigenthümlichem aromatisch brenzlichem, dem Essigäther und Alkohol ähnlichen Geruch, es ist leicht entzündlich und brennt mit wenig leuchtender Flamme. Es ist mischbar mit Wasser ohne Trübung, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, es siedet unter einem Luftdruck von 761^{mm} bei 66°, 5° (*Dumas*), unter 774^{mm} Druck bei 60° (*Kane*) und hat ein spec. Gewicht von 0,798 bei 20° C. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 1,120.

Bei der Destillation von Methyloxidhydrat mit Braunstein und Schwefelsäure oder bei Berührung mit Platinschwarz und Luft entstehen eine Reihe Oxidationsprodukte, unter welchen *Ameisensäure* und *Formomethylal* die bemerkenswerthesten sind. Mit einem Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure erhitzt wird das Methyloxid in Wasser und Oxalsäure zersetzt, setzt man der Mischung salpetersaures Silberoxid hinzu, und entfernt durch Verdampfen die Salpetersäure, so bleibt ein weißer Rückstand von oxalsaurem Silberoxid. Durch Chlor wird er schnell und leicht und mit starker Wärmeentwicklung unter Bildung von chlorhaltigen Produkten zersetzt. Mit Kalium in Berührung entwickelt er reines Wasserstoffgas, es entsteht eine Verbindung von Kaliumoxid mit Methyloxid, welche gelöst bleibt. (*Boeckmann*.) Das Methyloxidhydrat löst in der Wärme geringe Mengen von Schwefel, Phosphor und viele Harze auf, ist mischbar mit den meisten ätherischen Ölen und geht kristallinische Verbindungen ein mit Baryt, Kalk und Chlorcalcium.

Methyloxidhydrat und Baryt. Formel: $MeO, aq + BaO.$ (*Dumas*.) Reiner Baryt löst sich leicht in Methyloxidhydrat unter Erwärmung auf, die Auflösung wird braun an der Luft, in der Leere abgedampft erhält man daraus seidenglänzende Kristallnadeln, welche in der Wärme schmelzen und bei erhöhter Temperatur kohlen-sauren Baryt und Kohle hinterlassen. Im Anfang dieser Zersetzung destillirt Holzgeist, zuletzt ein ölähnlicher Körper über. Nach der Analyse von *Dumas* und *Petigot* enthalten 100 Theile dieser Verbindung 70,5 Baryt, woraus sich obige Formel entwickelt.

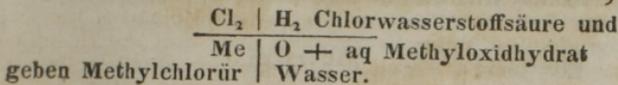
Methyloxidhydrat und Chlorcalcium. Formel: $2(MeO, aq) + Cl_2Ca.$ (*Kane*.) Chlorcalcium löst sich mit großer Leichtigkeit und unter starker Erhitzung in Methyloxidhydrat; läßt man die warm gesättigte Auflösung erkalten, so geseht die Flüssigkeit meistens zu einer kristallinischen Masse; aus minder concentrirten Auflösungen erhält man beim Abkühlen breite, sechseitige Tafeln, welche an der Luft zerfließen. In der Leere über Schwefelsäure getrocknet hinterlassen sie nach dem Glühen 46,7 p. c.

Chlorcalcium. Durch Wasser wird die Verbindung unter Abscheidung des Methyloxidhydrats zerlegt.

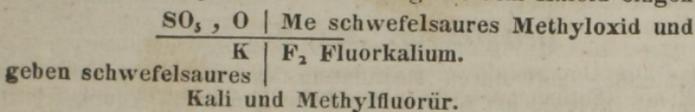
Methyl und Haloide.

Die Verbindungen des Methyls mit Chlor, Brom und Iod werden entweder direct durch Zusammenbringen der Wasserstoffsäuren dieser Haloide mit Methyloxidhydrat oder durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit den correspondirenden Metallhaloiden hervorgebracht.

In dem ersteren Falle verbindet sich der Sauerstoff des Methyloxids mit dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure, während das Haloid (Chlor, Brom, Iod, Fluor) an die Stelle des Sauerstoffs tritt, z. B.:



oder das Metall des Metallhaloids oxidirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Methyloxids zu Metalloxid, was sich mit der Schwefelsäure vereinigt, während das Methyl eine Verbindung mit dem Haloid eingeht.



Die Methylhaloide sind ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, unzersetzbar durch Berührung mit Wasser und höchst schwierig durch ätzende Alkalien, die davon nicht zerlegt werden. Durch Auflösungen von Alkalien in Alkohol oder Methyloxidhydrat werden sie hingegen zersetzt; Metallhaloide und Methyloxidhydrat sind die Produkte dieser Zersetzung. In ihren Auflösungen in Methyloxidhydrat oder Alkohol zeigen Metallsalze die Gegenwart der Haloide nicht an, sie sind brennbar, leicht entzündlich, unter den Produkten der Verbrennung findet sich stets das Haloid in seiner Wasserstoffverbindung wieder. Methylchlorür entwickelt hierbei Chlorwasserstoffsäure u. s. w. Durch glühende Röhren getrieben werden diese Verbindungen zersetzt, es bilden sich Haloidwasserstoffsäuren und brennbare Kohlenwasserstoffgase unter Absatz von Kohle.

Methylchlorür.

Formel: Me, Cl₂. (Dumas und Peligot.)

Am reinsten erhält man diese Verbindung durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit trockenem Kochsalz, oder durch Destillation von Kochsalz, Schwefelsäure und Methyloxidhydrat. Die Produkte der Destillation müssen durch Wasser geleitet werden, welches schweflige Säure, Methyloxidhydrat und Methyloxid aufnimmt.

Eigenschaften: Farbloses Gas von ätherartigem Geruch und süßlichem Geschmack; 1 Vol. Wasser löst bei 16° und 765^{mm}. Barometerstand 2,8 Vol. Methylchlorürgas auf, es ist entzündlich und brennt mit leuchtender, an dem Saume grüngelblicher Flamme, sein spec. Gewicht ist 1,7378, es enthält $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor-, $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlen- und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas; bei -18° C. behält es seine Gasform.

Methyliodür.

Formel: Me, I₂ (Dumas).

Zu seiner Darstellung bringt man 12—15 Th. Methyloxidhydrat und 8 Th. Iod in eine Retorte, setzt nach und nach 1 Theil Phosphor in kleinen Stücken zu und unterwirft das Ganze der Destillation. Beim Ver-

mischen des Destillats mit Wasser scheidet sich das Methylodür ab, es wird durch neue Destillationen über Chlorcalcium und Bleioxid rein erhalten.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, schwer entzündlich, sie siedet bei 40 — 50° und besitzt ein spec. Gewicht von 2,237 bei 21°.

Methylfluorür. Me, F₂ (Dumas).

Darstellung: Durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit Fluorkalium. *Eigenschaften*: Farbloses Gas von angenehmem, ätherartigem Geruch und 1,186 spec. Gewicht, entzündlich, mit blauer Flamme brennend, in Wasser löslich was sein anderthalbfaches Volumen aufnimmt.

Methylcyanür. Me, Cy₂.

Durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit Cyankalium erhält man Methylcyanür als eine im Wasser unlösliche ätherartige Flüssigkeit.

Methylsulfür. Me, S.

Diese Verbindung soll durch Destillation von Schwefelcalcium mit schwefelsaurem Methyloxid als ätherartige Flüssigkeit von knoblauchartigem unangenehmem Geruch erhalten werden können.

Methylsulfür - Schwefelwasserstoff (Sulphurate de Sulfure de methylene).

Bei der Destillation von gleichen Theilen einer Auflösung von schwefelsaurem Methyloxid-Kali und schwefelwasserstoffsäurem Schwefelkalium geht ein äusserst flüchtiger Körper über, welcher den Geruch der entsprechenden Aethylverbindung besitzt. Derselbe stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche leichter wie Wasser ist und schon bei 20° siedet; gegen Quecksilber und Bleioxid verhält sie sich wie das schwefelwasserstoffsäure Aethylsulfür. Die Quecksilberverbindung ist weiss und kann aus Alkohol in glänzenden Blättern kristallisirt erhalten werden, welche bei 100° noch nicht schmelzen.

Methyloxidsalze.

Das Methyloxid bildet mit den Sauerstoffsäuren saure und neutrale Salze. In den neutralen Salzen ist das Hydratwasser der Säure durch 1 Aeq. Methyloxid ersetzt. Die sauren Salze sind Verbindungen von 1 Aeq. des neutralen Salzes mit 1 Aeq. des Hydrates der Säure.

Gegen Alkalien und Salze verhalten sich die neutralen und sauren Methyloxidsalze genau wie die entsprechenden Aethylsulfidsalze, so dass man dieses Verhalten kennt, wenn man in der Beschreibung des letzteren für Aethylsulfid, Methyloxid setzt.

Durch wasserfreie Metalloxide werden diese Verbindungen nicht zersetzt, leicht hingegen durch die Hydrate der Alkalien.

Schwefelsaures Methyloxid, neutrales.

Formel: MeO, SO₃ (Dumas und Peligot).

Beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Methyloxidhydrat wird, ähnlich wie beim Zusammenbringen von Alkohol mit demselben Körper, saures schwefelsaures Methyloxid gebildet, was sich beim Erhitzen unter Schwärzung in schweflige Säure, Methyloxid und neutrales schwefelsaures Methyloxid zersetzt; die Menge des letzteren steigt bis zu einem

gewissen Grade, wenn die Menge der Schwefelsäure vermehrt wird. Alle übrigen Erscheinungen, die man hierbei bemerkt, sind denen der Zersetzung von Alkohol durch Schwefelsäure vollkommen ähnlich.

Es ist schon früher bemerkt worden, dafs nach den Versuchen von *Regnault* Methyloxidgas und wasserfreie Schwefelsäure sich direct zu neutralem schwefelsaurem Methyloxid vereinigen.

Darstellung: Man unterwirft eine Mischung von 1 Theil Methyloxidhydrat mit 8—10 Th. Schwefelsäurehydrat der Destillation, wo unreines schwefelsaures Methyloxid in Gestalt eines ölähnlichen Liquidums übergeht, was man durch Waschen mit kaltem Wasser von Schwefelsäure, durch Stehenlassen über Chlorcalcium von Wasser und durch Rectifikation über gebrannten Kalk von schwefeliger Säure befreit und rein erhält. Man kann es ebenfalls durch Stehenlassen in der Leere über Schwefelsäure und Kalihydrat von Wasser, schwefeliger Säure und freiem Methyloxidhydrat befreien.

Eigenschaften: Farblose, schwere Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und 1,324 spec. Gew. bei 22°; sie siedet bei 188° C., bei 761^{mm}. und läfst sich ohne Veränderung destilliren.

Bei Berührung mit kaltem Wasser wird es allmählig, beim Erhitzen damit augenblicklich zersetzt, es entsteht in diesem Falle Methyloxidhydrat und saures schwefelsaures Methyloxid. Durch Berührung oder Destillation über wasserfreie Alkalien und Metalloxide erleidet es keine Veränderung, durch die Hydrate der Alkalien wird es hingegen schnell und rasch auf die nämliche Weise wie mit Wasser zersetzt, nur verbindet sich das Alkali mit dem sauren schwefelsauren Methyloxid zu einem Doppelsalz.

Beim Erhitzen mit Chlormetallen, Cyankalium, benzoesaurem, bernsteinsaurem etc. Alkali zersetzt sich das schwefelsaure Methyloxid, es entsteht ein schwefelsaures Salz, während Methylchlorür, -Cyanür oder Verbindungen des Methyloxids mit Benzoesäure, Bernsteinsäure etc. überdestilliren; es kann mit Vortheil zur Darstellung der übrigen Methyloxidsalze verwendet werden.

Die Verbindung enthält gleiche Volumina wasserfreier Schwefelsäure und Methyloxid, die sich auf die Hälfte verdichtet haben; das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,3634. Beim Zusammenbringen mit Ammoniakgas oder mit wässrigem Ammoniak entsteht *Sulfomethylan*.

Schwefelsaures Methyloxid, saures.

Formel: MeO , aq, 2SO_3 .

Diese Verbindung entsteht bei dem Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Methyloxidhydrat oder beim Auflösen von neutralem schwefelsaurem Methyloxid in heifsem Wasser; sie ist von *Dumas* und *Peligo*t und *Kane* gleichzeitig entdeckt worden.

Darstellung: Eine Auflösung von schwefelsaurem Methyloxid-Baryt wird mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig vermischt solange sich noch ein Niederschlag bildet. Die baryt- und schwefelsäurefreie Flüssigkeit dampft man in der Leere über Schwefelsäure ab. Man kann diese Verbindung ebenfalls aus dem schwefelsauren Methyloxid-Bleioxid durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoffgas gewinnen. Am leichtesten und reinsten erhält man diese Verbindung durch freiwillige Verdampfung der Auflösung des neutralen schwefelsauren Methyloxids in heifsem Wasser.

Eigenschaften: Syrupartige, farblose, sehr saure Flüssigkeit, welche in trockner Luft zu einem Haufwerke von feinen weifsen Nadeln erstarrt. Im luftleeren Raume zersetzt sich die aus dem Barytsalz dargestellte Verbindung schnell unter Entwicklung von schwefeliger Säure; aus schwefelsaurem Methyloxid erhalten ist sie beständiger. Anwendung von Wärme beschleunigt diese Zersetzung, sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und löst sich in Alkohol. Mit Basen zusammengebracht verbindet sie sich damit, es entstehen Doppelsalze, indem das Hydratwasser der Säure ersetzt wird durch 1 Aeq. Metalloxid; sie sind ohne Ausnahme in Wasser löslich.

Doppelverbindungen des Methyloxids.

Die löslichen Doppelverbindungen des schwefelsauren Methyloxids mit Metalloxiden zerlegen sich beim Kochen und Abdampfen analog den correspondirenden Aethyloxidverbindungen; bei der trocknen Destillation derselben erhält man unter andern Produkten eine reichliche Menge von neutralem schwefelsaurem Methyloxid.

Schwefelsaures Methyloxid-Ammoniumoxid so wie *schwefelsaures Methyloxid-Aethyloxid*, sind nicht bekannt.

Schwefelsaures Methyloxid-Kali; MeO , KO , 2SO_3 , aq (*Kane*). — Dieses Salz wird aus dem Baryt- oder Bleisalz durch Fällung mit kohlen-saurem Kali erhalten; es kristallisirt in kleinen, perlmutterglänzenden, rhomboidalen Tafeln, welche zerfielslich sind; von der correspondirenden Aethyloxidverbindung unterscheidet es sich durch den Gehalt an Kristallwasser, das in letzterer fehlt.

Wenn man in einer gesättigten Auflösung von Ferrocyankalium schwefelsaures Methyloxid-Kali auflöst und die Mischung beider abdampft, so kristallisirt zuerst eine beträchtliche Menge eines gelben, in Alkohol unlöslichen, zuletzt ein weißes, in Alkohol lösliches Salz; diese beiden Salze sind von *Gregory* entdeckt worden, und nach seiner Untersuchung sind es Doppelverbindungen, die gelbe von Ferrocyankalium mit Ferrocyanmethyl, die weiße von Methylcyanür mit saurem schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Methyloxidkali. Diese beiden Verbindungen verdienen eine genauere Untersuchung.

Schwefelsaures Methyloxid-Baryt; MeO , BaO , 2SO_3 , 3aq. — Zu seiner Darstellung sättigt man eine Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Methyloxidhydrat, die man bis zu ihrem Siedpunkte erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt hat, mit kohlen-saurem Baryt, zuletzt mit Barythydrat, entfernt durch einen Strom Kohlensäure den freien Baryt und dampft bei gelinder Wärme bis zur Kristallisation ab.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige, glänzende, quadratische Tafeln und Blätter, welche an der Luft verwitern und in der Leere ihr Kristallwasser vollständig verlieren. Dieses Salz dient zur Darstellung des sauren schwefelsauren Methyloxids und vermittelt seiner gegenseitigen Zersetzung mit andern schwefelsauren Salzen zur Darstellung von andern Doppelsalzen des Methyloxids.

Schwefelsaures Methyloxid-Bleioxid; MeO , PbO , 2SO_3 , aq (*Kane*). Wird auf eine ähnliche Weise wie das Barytsalz erhalten, wenn die Mischung von Methyloxidhydrat und Schwefelsäure mit Bleioxid gesättigt wird; es ist zerfielslich. *Kane* erhielt zuweilen dieses Salz in derselben Form kristallisirt wie das Barytsalz und 2 Atome Kristallwasser enthaltend.

Phosphorsaures Methyloxid ist bis jetzt nicht dargestellt.

Methyloxid und Salpetersäure.

Das Verhalten des Methyloxidhydrats gegen Salpetersäure ist verschieden von dem des Alkohols; während der letztere sich damit äusserst leicht zersetzt in Oxidationsprodukte des Aethers und in salpetrigsaures Aethyloxid, erleidet das Methyloxidhydrat erst beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure und bei einem grossen Ueberschuss derselben eine Veränderung, es entsteht hierbei Ameisensäure und Kleesäure, aber kein salpetrigsaures oder salpetersaures Methyloxid. Das salpetrigsaure Methyloxid scheint nicht zu bestehen, das salpetersaure Methyloxid läßt sich hingegen leicht erhalten.

*Salpetersaures Methyloxid.*Formel: $\text{MeO}, \text{N}_2\text{O}_5$ (*Dumas*).

Darstellung: Zu seiner Darstellung übergießt man in einer Retorte 1 Th. salpetersaures Kali mit einer Mischung von 2 Th. Schwefelsäurehydrat mit 1 Th. Methyloxidhydrat. Die Mischung erhitzt sich stark und das neugebildete Produkt destillirt über, ohne daß man die Mitwirkung des Feuers nöthig hat. Man hat für eine gute Abkühlung des Uebergehenden Sorge zu tragen. In der Vorlage erhält man zwei Flüssigkeiten, von denen die schwerere salpetersaures Methyloxid ist, dem noch eine andere flüchtigere Materie (ameisensaures Methyloxid?) von Blausäuregeruch beigemischt ist. Zur Reinigung wird das salpetersaure Methyloxid über Chlorcalcium und Bleiglätte im Wasserbade rectificirt. Die zuletzt übergehenden Portionen sind rein.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem ätherartigem Geruch und 1,182 bei 29° spec. Gewicht. Sie siedet bei 66°, ist entzündlich und verbrennt auf einmal mit gelber Flamme. Erhitzt man den Dampf dieses Körpers auf eine Temperatur über 120°, so zersetzt er sich mit einer äusserst gewaltsamen Explosion, wobei sich Kohlensäure, Wasser und Stickoxidgas bildet. Sie ist wenig in Wasser löslich, mit Alkohol, Aether und Methyloxidhydrat in allen Verhältnissen mischbar. Durch Ammoniak und Kalilauge wird sie langsam, durch eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol schnell in salpetersaures Kali, was sich in Kristallen abscheidet, und in Methyloxidhydrat zerlegt.

Kohlensaures Methyloxid kennt man im neutralen Zustande nicht. Doppelsalze von kohlensaurem Methyloxid und kohlensauen Alkalien lassen sich hingegen ganz auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Aethyloxidverbindungen erhalten.

*Oxalsaures Methyloxid.*Formel: $\text{MeO}, \bar{\text{O}}$.

Darstellung: Gleiche Theile Schwefelsäurehydrat, Oxalsäure und Methyloxidhydrat, oder 2 Theile Schwefelsäurehydrat, 1 Th. saures oxalsaures Kali und 1 Th. Methyloxidhydrat unterwirft man der Destillation, wo oxalsaures Methyloxid theils aufgelöst in überschüssigem Methyloxidhydrat theils in fester Gestalt in reinem Zustande übergeht. Man läßt das überschüssige Methyloxidhydrat an einem warmen Orte verdampfen, preßt die erhaltenen Kristalle zwischen Papier und destillirt sie, zur Befreiung von der freien Säure, über Bleioxid.

Eigenschaften: Weisse, feste, glänzende, durchscheinende Masse, die aus dünnen rhomboidalen Tafeln besteht, bei 51° schmilzt und bei 161° siedet, sie löst sich leicht in Wasser unter Zersetzung auf, es entsteht Oxalsäurehydrat und Methyloxidhydrat; löst sich in reinem Methyloxidhydrat, und Alkohol leicht auf, in der Wärme mehr als bei gewöhnlicher Temperatur; aus warm gesättigten Auflösungen erhält man beim Abkühlen grofse durchsichtige Krystalle.

Durch Behandlung mit Ammoniakgas entsteht daraus *Oxamethylan*, durch flüssiges wässriges Ammoniak entsteht Oxamid und Methyloxidhydrat; die Zersetzung ist dieselbe, welche das correspondirende oxalsaure Aethyloxid erleidet.

*Oxalsaures Methyloxid-Oxamid. Oxamethylan.*Formel: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{MeO}, \bar{\text{O}} + \text{C}_2\text{O}_2, \text{Ad}$ (*Dumas*).

Darstellung: Beim gelinden Schmelzen von oxalsaurem Methyloxid in einem Strom von trockenem Ammoniakgas verliert es nach und nach seine

Flüssigkeit und verwandelt sich in eine weisse feste Masse von Oxamethylan, das man durch Abdampfung seiner Auflösung in Alkohol in Würfeln von Perlmutterglanz kristallisirt erhält.

Ein saures oxalsaures Methyloxid ist nicht bekannt.

Doppelt kohlen Schwefelsaures Methyloxid (Sulfocarbonate d'oxide de methylene.) $2CS_2, MeO$.

Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Methyloxid und Metalloxi den können auf analoge Weise wie die correspondirenden Aethyloxidver bindungen erhalten werden. Kohlen Schwefelsaures Methyloxidkali entsteht nach *Dumas* und *Pellérot* in Auflösung, wenn Schwefelkohlenstoff in Me thyloxidhydrat gelöst und dazu Kalihydrat gebracht wird.

Doppelt cyanursaures Methyloxid.

Formel: $2Cy_6O_6, 3MeO, 6aq$ (*Richardson*).

Die Darstellung, Eigenschaften und Verhalten dieses Körpers sind denen der entsprechenden Aethyloxidverbindung vollkommen analog.

Benzoesaures Methyloxid.

Formel: BzO, MeO .

Darstellung: Man erhält diesen Körper am reinsten durch Destillation eines Gemenges von trockenem benzoesaurem Kalk oder Natron mit neutralem schwefelsaurem Methyloxid, oder durch Destillation von 2 Theilen Benzoesäure, 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Methyloxidhydrat.

Eigenschaften: Farblose ölartige Flüssigkeit von angenehmem balsamischem Geruch, dem Benzoylwasserstoff ähnlich, schwerer wie Wasser; sie siedet bei $198,5^\circ$ bei 761^{mm} . Unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol, Methyloxidhydrat und Aether. Das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,7506.

Essigsäures Methyloxid.

Formel: MeO, AcO_3 oder MeO, \bar{A} .

Darstellung: Diese Verbindung wird durch Destillation von 2 Theilen Methyloxidhydrat, 1 Th. Essigsäurehydrat und 1 Th. Schwefelsäurehydrat erhalten, oder durch Destillation eines essigsäuren Salzes mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Holzgeist. Bei Digestion des erhaltenen Destillats mit groben Stücken Chlorcalcium verbindet sich dieses mit allem beigemischtem Methyloxidhydrat, während das essigsäure Methyloxid als eine leichte ätherartige Flüssigkeit abgeschieden wird.

Nach *Berzelius* ist dieser Körper in reichlicher Menge im rohen Holzgeist vorhanden. *Reichenbach* hielt denselben für eine eigenthümliche Verbindung, welcher er den Namen *Mesit* gegeben hatte. Man erhält ihn daraus, wenn die ersten Produkte der Destillation von Holzgeist so lange mit Kalkhydrat in feinem Pulver vermischet werden, als es noch gelb wird; in diesem Fall entsteht eine Verbindung von Kalk mit einem beigemischtem brenzlichen Oel, welche zum großen Theil hierdurch unlöslich niederfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist noch gelb und enthält Kalk in Auflösung; man setzt ihr nun eine kochend gesättigte Lösung von Alaun bis zur Neutralisation zu, der Kalk und das vorhandene Ammoniak werden hierdurch an Schwefelsäure gebunden, während das Harz und der Farbstoff mit Thonerde verbunden niederfallen. Unterwirft man die Flüssigkeit nun der Destillation, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die man von ihrem brenzlichen Geruch durch Schütteln mit einem fetten Oel und Fil-

tration durch Birkenkohle befreit. Nach ihrer Concentration durch fortgesetzte Destillation bringt man sie mit Chlorcalcium in Berührung, wo sie sich in zwei Flüssigkeiten trennt; die obere ist essigsäures Methyloxid. Durch langes Stehen über Aetzkalk wird es von anhängender Säure befreit. (*Berzelius.*)

Der aus Laubholz erhaltene Theer enthält reichlich essigsäures Methyloxid, von dem er seine liquide Beschaffenheit erhält.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherartigem, dem Methyloxidhydrat ähnlichen Geruch und brennendem Geschmack; spec. Gewicht 0,919 bei 22°, Siedpunkt 58° (*Dumas* und *Peligt*), spec. Gewicht seines Dampfes 2,563.

Reichenbachs Mesit sidete bei 62° und besafs ein spec. Gewicht von 0,805; das essigsäure Methyloxid löst $\frac{1}{2}$ Wasser auf und mischt sich mit 2 Th. Wasser, es mischt sich in allen Verhältnissen mit Methyloxidhydrat und Alkohol. Chlorcalcium und Kalihydrat mit diesen Auflösungen in Berührung gebracht scheiden ihn davon wieder ab; geringe Mengen Chlorcalcium werden davon gelöst.

Durch Chlorgas, was man hineinleitet, wird es zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure mischt es sich mit heftiger Wärmeentwicklung, wobei es eine Veränderung erfährt. Mit Kalkhydrat in Berührung zerlegt es sich in essigsäuren Kalk und Methyloxidhydrat. Es löst viele Salze, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Oele und verschiedene Harze auf. Es enthält die nämlichen Elemente in demselben Atomverhältnifs wie das ameisensaure Aethyloxid.

Schleimsäures Methyloxid.

Formel: $\text{MeO}, \bar{\text{M}}\text{u}$ (*Malaguti*).

Man verfährt zur Darstellung dieser Verbindung ganz auf dieselbe Weise wie bei der des schleimsäuren Aethyloxids, mit dem Unterschied, dafs man, anstatt Alkohol, Methyloxidhydrat anwendet.

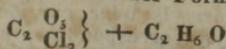
Eigenschaften: Fester, farbloser, kristallinischer, durch Wärme zersetzbarer Körper, in Wasser und Alkohol löslich und daraus in sechsseitigen Prismen mit rhombischer Basis kristallisirbar. Die Kristalle, welche aus Alkohol erhalten werden, besitzen ein geringeres spec. Gewicht (1,48) als die aus der wässrigen Lösung (1,53). Das schleimsäure Methyloxid löst sich leicht in Wasser, in 210 siedendem Weingeist von 0,814 spec. Gewicht; auf 163° erhitzt tritt Zersetzung ein.

Verbindungen des Methyloxids von ungewisser Constitution.

Chlorkohlensaures Methyloxid (Oxichlorocarbonate d'oxide de methylene).

Formel: $\text{C}_4 \text{O}_4 \text{Cl}_2 \text{H}_6$.

Entsteht beim Zusammenbringen von Chlorkohlensäure mit Methyloxidhydrat. Die Bildung, Darstellung und Reinigung geschieht ganz auf dieselbe Weise wie die der entsprechenden Aethylverbindung; seine Eigenschaften sind denen der letzteren sehr ähnlich; es ist ein farbloses, ölartiges Liquidum, schwerer und flüchtiger wie Wasser, von durchdringendem Geruch, es ist entzündlich und brennt mit grüner Flamme. Nach *Dumas* und *Peligt* kann dasselbe nach der Formel



d. h. aus Methyloxid und einer eigenthümlichen Säure zusammengesetzt betrachtet werden.

Liebig organ. Chemie.

Bei Behandlung dieser Verbindung mit Ammoniak scheint eine ganz ähnliche Verbindung unter denselben Zersetzungserscheinungen gebildet zu werden, wie bei dem Zusammenbringen von wässrigem Ammoniak mit Chlorkohlensäureäther. *Dumas* und *Péligot* überzeugten sich, daß hierbei Salmiak und eine zerfließliche kristallisirbare Materie entsteht, welche sie *Urethylan* nennen.

Transformationen und Zersetzungsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen.

Genauere Versuche über die Transformationsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen fehlen bis jetzt noch; in Beziehung auf die Existenz einer der Isäthionsäure correspondirenden Methionsäure haben *Dumas* und *Péligot* gefunden, daß Methyloxidhydrat und wasserfreie Schwefelsäure sich mit einander bei künstlicher Abkühlung zu einer Säure verbinden, welche mit Baryt ein kristallisirbares Salz liefert, vollkommen gleich in seiner Zusammensetzung mit dem sauren schwefelsauren Methyloxid-Baryt, allein abweichend davon durch sein chemisches Verhalten.

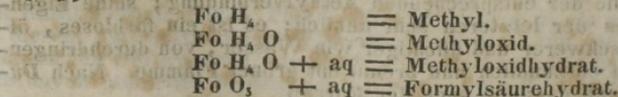
Oxidationsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen, welche eine dem Methyloxid gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten.

Wenn man Methyloxidhydrat und Platinschwarz in eine Glocke bringt, zu welcher die Luft ungehindert Zutritt hat, so erleidet der Dampf des Methyloxidhydrats eine ähnliche langsame Verbrennung wie der Alkoholdampf. Der Sauerstoff, den das Platin in seinen Poren condensirt enthält, tritt an den Wasserstoff des Methyloxids, und der hinweggenommene Wasserstoff findet sich ersetzt durch sein Aequivalent Sauerstoff. Als Resultat dieses Oxidationsprocesses hat man eine saure Flüssigkeit, deren Säure reine Ameisensäure ist.



Es ist klar, daß Methyloxidhydrat und Ameisensäure in derselben Beziehung zu einander stehen wie Alkohol und Essigsäure. Man hat allen Grund zu vermuthen, daß die Ameisensäure die Sauerstoffverbindung eines aus 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff zusammengesetzten Radikals ist, dem man den Namen *Formyl* gegeben hat, ein Name, womit in dem Folgenden stets ein Körper verstanden wird, der nach der Formel $C_2 H_2$ zusammengesetzt ist.

Aehnlich, wie sich das Aethyl als eine Verbindung des Acetyls mit Wasserstoff betrachten läßt, kann man das Methyl als die Wasserstoffverbindung des Formyls ansehen. Bezeichnen wir mit Fo die Verbindung $C_2 H_2$, so wird man haben



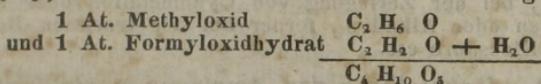
Eine Verbindung des Formyls oder ein Zersetzungsprodukt des Methyls, welches dem Aldehyd correspondirt, hat man bis jetzt nicht entdeckt, der Analogie nach würde dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_2 H_2 O + aq$ ausgedrückt werden müssen.

Eine der Aldehydsäure oder acetyligen Säure entsprechende Verbindung kennt man ebenfalls nicht.

Die bekannten und hypothetischen Verbindungen des Formyls sind folgende:

Formyloxid	$C_2 H_2 O$	unbekannt.
Formyloxidhydrat	$C_2 H_2 O + aq$	in dem Formomethylal.
Formylsäure	$C_2 H_2 O_3$	Ameisensäure.
Formylsäurehydrat	$C_2 H_2 O_3 + aq$	Ameisensäurehydrat.
Formylchlorid	$C_2 H_2 Cl_2$	
Formylbromid	$C_2 H_2 Br_2$	
Formyliodid	$C_2 H_2 I_2$	

Gregory machte zuerst die Beobachtung, dafs man bei Destillation von Braunstein, Schwefelsäure und Methyloxidhydrat eine eigenthümliche ätherartige Flüssigkeit erhält, welche unter dem Namen *Formal* von Kane später genauer untersucht und beschrieben wurde. Kane erhielt diese Substanz gleichzeitig mit mehreren andern Produkten bei der Destillation einer Mischung von 2 Th. Methyloxidhydrat, 2 Th. Braunstein und 3 Th. Schwefelsäurehydrat, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt werden. Die Einwirkung ist sehr heftig, die Destillation mufs deshalb im Wasserbade vorgenommen und für eine gute Abkühlung Sorge getragen werden. Das erhaltene Destillat ist ein Gemenge mehrerer Flüssigkeiten, der Siedepunkt derselben ist anfänglich 38° und steigt zuletzt bis auf 80° . Bei der Rectifikation geht anfänglich eine Flüssigkeit über, welche wie der Aldehyd beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxid bei Zusatz von Ammoniak das Silber reducirt, auf diese kommt eine andere, welche bei 38° siedet. Diese ist *Kane's Formal*. Mehrere Analysen führten zu der Formel $C_4 H_{10} O_3$, nach derselben schien es eine Verbindung von



zu seyn. Was diese Vermuthung unterstützt, war der Umstand, dafs diese Flüssigkeit mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat gemischt, sich in ameisen-saures Kali und Methyloxidhydrat zerlegte. *Malaguti*, indem er die Menge der gebildeten Ameisensäure zu bestimmen versuchte, erhielt aber stets nur die Hälfte von derjenigen, die sich der Rechnung nach hätte bilden müssen, und im Verfolg seiner Versuche stellte sich heraus, dafs *Kane's Formal* ein Gemenge ist von einer andern Flüssigkeit mit ameisen-saurem Methyloxid.

Formomethylal.

Formel: $C_6 H_{16} O_4 = 1 \text{ At. Formyloxidhydrat } C_2 H_2 O + H_2 O$
plus 2 At. Methyloxid $2(C_2 H_2 O)$.

Entdeckt von *Malaguti*. *Darstellung*: Die Produkte der Destillation von Methyloxidhydrat mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein werden mit etwas Wasser vermischt und diese Mischung nach Zusatz von etwas Kalilauge rectificirt. Man sättigt das Uebergehende mit Kalihydrat, wo sich Formomethylal in Gestalt einer ätherartigen Schicht abscheidet. Durch Zusatz von Wasser und einer wiederholten Destillation mit Kalilauge erhält man es rein von beigemischtem ameisen-saurem Methyloxid.

Eigenschaften: Farblose, ätherartige Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, mischt sich vollkommen mit 3 Theilen Wasser und wird davon durch Kalihydrat und Chlorcalcium wieder getrennt, mischt sich mit Methyloxidhydrat, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Sie siedet bei $42^\circ C$. bei 761^{mm} Druck, ihr spec. Gewicht ist 0,8551, sie ist leicht-entzündlich, brennt mit leuchtender Flamme, durch oxidirende Materien verwandelt sie sich in Ameisensäure. Unter andern Produkten entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf Formomethylal anderthalb Chlorkohlenstoff. (*Malaguti*.)

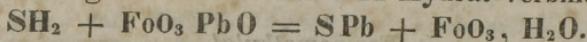
Formylsäure, Ameisensäure. Symb.: FoO_3

Formel der wasserfreien Säure: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$, des Hydrats: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$
+ aq.

2 At. Kohlenstoff	152,875	—	32,85
2 At. Wasserstoff	12,479	—	2,68
3 At. Sauerstoff	300,000	—	64,47
1 At. wasserfreie Säure	465,354	—	100,00
1 At. wasserfreie Säure	465,354	—	80,534
1 At. Wasser	112,479	—	19,466
1 At. Formylsäurehydrat	577,833	—	100,000

Die *Entstehung* und *Bildung* dieser Säure aus dem Methyloxidhydrat, welche zu einer genügenden Kenntniß ihrer Constitution geführt hat, ist S. 826 angegeben. Dem Vorkommen dieser Säure in den Ameisen (*Formica rufa*) verdankt sie ihren Namen, ihre Eigenthümlichkeit wurde zuerst durch *Gehlen* dargethan. *Dübereiner* entdeckte ihre künstliche Bildung durch Destillation von Weinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Alle vegetabilische Materien liefern, wenn sie mit Salpetersäure, Ueberjodsäure, Iodsäure (Essigsäure), Uebermangansäure, Chromsäure und Schwefelsäure mit verdünnter Schwefelsäure allein (Zucker, Stärke), oder mit einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser destillirt werden, als Oxi-dations- oder Zersetzungsprodukte Ameisensäure, Kohlensäure und zuweilen auch Essigsäure; sie entsteht ferner bei der Zersetzung des Chlorals mit Alkalien, bei der Zerlegung von Cyanmetallen oder Blausäure mit starken Säuren oder Alkalien, ferner bei der trocknen Destillation der verwitterten Kleesäure etc.

§. 149. *Darstellung des Ameisensäurehydrats.* Trocknes ameisen-saures Bleioxid wird fein zerrieben in eine lange Glasröhre gebracht, welche mit der einen Oeffnung mit einem Kühlapparat, mit der andern mit einer Flasche in Verbindung steht, aus welcher sich trocknes Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Die Schwefelwasserstoffsäure zerlegt sich mit dem ameisen-sauren Bleioxid in Schwefelblei und Wasser, was sich mit der abgeschiedenen Säure zu Hydrat verbindet



Durch gelinde Wärme treibt man das abgeschiedene Ameisen-säurehydrat aus dem Rohr in den Kühlapparat; sie verliert beim Aufkochen allen freien Schwefelwasserstoff. Wenn man bei dieser Darstellung das ameisen-saure Salz zu stark erhitzt, so zerlegt es sich und man erhält schwefelhaltige Produkte, die nicht näher untersucht sind.

§. 150. *Eigenschaften:* Farblose, wasserhelle, schwach rauchende Flüssigkeit, welche aus der Luft Wasser anzieht, von höchst durchdringendem Geruch, kristallisirt unter 0° in breiten glänzenden Blättern, ihr Siedpunkt ist 100° bei 761^{mm} , spec. Gewicht 1,2353. Der Dampf der siedenden Säure läßt sich entzünden und brennt mit blauer Flamme. Sie läßt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen; setzt man ihr soviel Wasser zu als sie schon enthält (20 p. c.), so erhält man das zweite Hydrat, was die nämlichen Eigenschaften wie das erste Hydrat besitzt, aber der Siedpunkt desselben ist höher,

106° bei 27", 5"; sie wird bei -15° noch nicht fest und ihr spec. Gewicht ist geringer, 1,1104 bei 15° . Dieses zweite Hydrat erhält man durch vorsichtige Destillation in einem Chlorcalciumbade von 18 Theilen trockenem ameisensaurem Bleioxid mit 6 Th. Schwefelsäure, die man mit 1 Theil Wasser verdünnt hat.

Die beiden Hydrate gehören zu den ätzendsten Materien; ein Tropfen davon auf eine weiche Stelle der Haut gebracht verursacht unerträgliche Schmerzen, die Stelle wird weiß, schwillt zu einer Blase an, oder zieht sich zu einem Schorf zusammen, wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre; es entsteht eine eiternde, schwierig heilende, schmerzhaftige Wunde.

Eine mehr verdünnte reine Säure erhält man durch Destillation von 10 Th. trockenem ameisensauren Kalk, 8 Th. Schwefelsäurehydrat und 4 Th. Wasser. Man erhält 9 Theile Säure von 1,075 spec. Gewicht. Unreine verdünnte Ameisensäure kann man durch Destillation von zerstoßenen Ameisen mit Wasser erhalten, oder man stellt sie nach Emmet dar, wenn man gleiche Maastheile Schwefelsäurehydrat, Wasser und Roggen, Waizen oder Stärke zusammen bis zum Schwarzwerden erhitzt, die Mischung alsdann erkalten läßt, $\frac{1}{2}$ von dem ganzen Volumen der Mischung Wasser zusetzt und in einer kupfernen Blase der Destillation unterwirft. Die übergehende saure Flüssigkeit ist durch eine ölarartige Materie getrübt. Diese Methode liefert meistens ein mit schwefliger Säure verunreinigtes Präparat. Phosphorsäurehydrat, Zinnchlorid können zu dieser Darstellung anstatt der Schwefelsäure verwendet werden, und ihre Fähigkeit, das nämliche Produkt zu liefern, beweist, dafs der Sauerstoff der Schwefelsäure zur Bildung der Ameisensäure nach diesem Verfahren nicht nöthig ist. Diese Bildungsweise ist noch unerklärt. Durch Destillation von 1 Th. Stärke mit 4 Th. feingepulvertem Braunstein, 4 Th. Wasser und 4 Th. Schwefelsäurehydrat erhält man $4\frac{1}{2}$ Theil einer verdünnten unreinen Ameisensäure von 1,025 spec. Gewicht. 100 Theile davon sättigen 10,6 trocknes kohlen-saures Natron. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entsteht in der Mischung ein heftiges Aufblähen von der Entwicklung von Kohlensäure, was häufig ein Uebersteigen verursacht. Es ist deshalb gut, den Braunstein, die Stärke und das Wasser zuerst in die Destillirblase zu bringen, die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 40° zu erhöhen und die 4 Th. Schwefelsäure alsdann nach und nach hinzuzugiefsen, man wartet das Aufblähen ab, setzt alsdann den Helm auf und destillirt, bis $4\frac{1}{2}$ Th. übergegangen sind. Die letzten Portionen enthalten häufig schweflige Säure. Zur Darstellung im Kleinen in Glasretorten ist folgendes Verhältnifs vortheilhaft. 10 Th. Stärke, 37 Th. Braunstein, 30 Th. Schwefelsäure, 30 Wasser. Die Retorte muß wenigstens zehmal das Volum der Mischung fassen. Man erhält 3,35 Th. einer verdünnten Ameisensäure, von welcher 100 Theile 15 Th. trocknes kohlen-saures Natron sättigen.

Durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Silberoxid und Quecksilberoxid ist die Ameisensäure leicht erkennbar, sie zerlegt sich nämlich mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure mit lebhaftem Aufbrausen ohne Schwärzung in reines Kohlenoxidgas und Wasser, was mit der Schwefelsäure verbunden bleibt.

Erwärmt man sie mit überschüssigem Quecksilberoxid oder Silberoxid, so zerlegt sie sich gänzlich in Kohlensäure, Wasser und metallisches Quecksilber oder Silber, ohne dafs in der Flüssigkeit, wenn das Aufbrausen beendigt ist, ein Quecksilber- oder Silbersalz zurückbleibt. Ist die Ameisensäure mit Essigsäure gemischt, so bleibt diese unzersetzt mit Quecksilberoxidul verbunden in Auflösung zurück. Quecksilberchlorid wird beim Sieden mit Ameisensäure in Calomel verwandelt, wobei sich freie Silzsäure und Kohlensäure bildet. Gegen auflöseliche Quecksilber- und Silbersalze verhält sich die freie Säure wie gegen die Oxide. Mit Hyperoxiden erwärmt zerlegt sie sich in Kohlensäure und in ameisensaures Oxidulsalz.

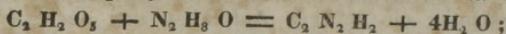
Ameisensaure Salze.

§. 151. Die Ameisensäure bildet mit den Basen die ameisen-sauren Salze; in ihrer Verwandtschaft zu den Metalloxiden übertrifft sie die Essigsäure. Sie lassen sich leicht durch Sättigen der Säure mit den entsprechenden reinen oder kohlensauren Metalloxiden darstellen, sie sind ohne Ausnahme in Wasser löslich. Die ameisen-sauren Salze mit alkalischer Basis zerlegen sich in der Wärme unter Schwärzung und Entwicklung brennbarer Gase in kohlensaure Salze, die andern hinterlassen unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser ein Gemenge von Kohle mit Metalloxid oder reines Metall. Ameisensaure Salze im Ueberschuß mit Silber- und Quecksilber-Salzen, mit Platin- und Gold-Chlorid erhitzt, schlagen diese Metalle regulinisch unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure nieder. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhalten sie sich wie die freie Säure; Eisenoxidsalze werden davon dunkelgelbroth gefärbt.

Ameisensaures Ammoniumoxid.

Formel: FoO_3 , AdH_4O .

Die Auflösung dieses Salzes wird beim Abdampfen unter Ammoniakverlust sauer, es kristallisirt in rechtwinklichen, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen, ist sehr leicht in Wasser löslich und zerfließt an der Luft. Das ameisensaure Ammoniak besitzt einen frischen, stechenden Geschmack, schmilzt gegen 120° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur ohne Rückstand. Seinen Elementen nach enthält es die Bestandtheile von 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure und 4 At. Wasser,



es wird in diese beiden Produkte verwandelt, wenn man es in Dampfgestalt durch eine glühende Röhre treibt. (*Döbereiner, Pelouze.*)

Ameisensaures Melamin.

Die Ameisensäure löst in der Wärme das Melamin reichlich auf, die Auflösung giebt bei gelindem Abdampfen blätterige glänzende Kristalle, welche an der Luft, schneller bei 100° , einen Theil ihrer Säure verlieren.

Ameisensaures Aethyloxid.

Formel: FoO_3 , AeO .

Darstellung: In eine trockne tubulirte Retorte mit wohlangepafstem Kühlapparat bringt man 7 Th. trocknes ameisensaures Natron und alsdann eine Mischung von 10 Th. Schwefelsäurehydrat mit 6 Th. Weingeist von 90 p. c. Die Masse erhitzt sich heftig und ein großer Theil des ameisen-sauren Aethyloxids destillirt über, ohne dafs man nöthig hat, Feuer anzulegen. Das erhaltene Destillat schüttelt man mit seinem gleichen Volum Kalkmilch, bringt den abgeschiedenen säurefreien Aether in ein verschließbares Gefäß mit Stücken von Chlorcalcium, die man so oft erneuert, als sie noch feucht und schmierig werden. Durch eine neue Rectifikation über frisches Chlorcalcium erhält man ihn vollkommen rein.

Eigenschaften: Wasserhelle, durchdringend gewürzhaft nach Arrak riechende Flüssigkeit von 0,912 spec. Gewicht; sie siedet bei $53,4^\circ$ bei

761^{mm}, schmeckt stark gewürzhaft, kühlend, löst sich in 10 Th. Wasser und mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether, Alkohol, Methyloxidhydrat und vielen fetten und flüchtigen Oelen. In schlecht schließenden Gefäßen aufbewahrt wird sie schnell sauer. Durch trocknes Ammoniakgas erleidet sie keine Veränderung, durch wässriges wird sie wie von den andern Alkalien zersetzt.

Ameisensaures Methyloxid.

Formel: FoO_3, MeO .

Die Darstellung dieses Körpers geschieht auf dieselbe Weise, wie die der vorhergehenden Verbindung, nur dafs man anstatt Alkohol, Methyloxidhydrat nimmt.

Das ameisensaure Methyloxid ist eine farblose, leichtflüssige Flüssigkeit, leichter als Wasser; sie siedet bei $36 - 38^\circ$ und besitzt einen dem essigsauren Aethyloxid ähnlichen Geruch.

Ameisensaures Kali

ist ein sehr leichtlösliches Salz, schwierig in regelmässiger Form zu erhalten.

Ameisensaures Natron. $\text{FoO}_3, \text{NaO}, 2\text{aq}$.

Rhombische Säulen oder Tafeln von salzig bitterem Geschmack, die Kristalle schmelzen in der Wärme und verlieren ihr Kristallwasser, in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Es ist leicht im Wasser, nicht in Alkohol löslich, zerfließt in feuchter Luft. Mit vielen Metalloxiden zusammenschmelzen werden diese mit Leichtigkeit reducirt. (Göbel.) Dübeneiner hat die Auflösung dieses Salzes vorgeschlagen, um Quecksilber, Silber, Palladium und Platin von Eisen, Mangan, Kupfer etc. und andern Metallen zu trennen, da die ersteren in der Siedhitze aus ihren Salzen regulinisch niedergeschlagen werden, während die andern keine Veränderung erleiden.

Ameisensaurer Baryt. FoO_3, BaO .

Kristallisirt leicht in durchsichtigen, glänzenden, an der Luft unveränderlichen Säulen, von scharfem, bitterem Geschmack, löslich in 4 Th. Wasser, unlöslich in Alkohol. (Arfvedson.)

Ameisensaurer Strontian. FoO_3, SrO .

Klare, durchsichtige, glänzende, sechsseitige, an der Luft unveränderliche Säulen, welche in der Wärme 4 At. Wasser verlieren. (Göbel.)

Ameisensaurer Kalk. FoO_3, CaO .

Darstellung: Man erhält dieses Salz leicht durch Uebersättigen der unreinen, aus Stärke oder andern organischen Materien durch Destillation mit Schwefelsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltenen Ameisensäure mit Kalkmilch, wo die beigemischte schweflige Säure als schwefligsaurer Kalk unlöslich abgeschieden wird. Den überschüssigen Kalk entfernt man leicht durch einen Strom Kohlensäure. Da dieses Salz in heissem Wasser nicht viel löslicher ist als in kaltem, so erhält man es am besten beim gelinden Abdampfen seiner Auflösung. *Eigenschaften*: Setzt sich beim Abdampfen aus seiner concentrirten Lösung in der Wärme in kurzen, weissen, glänzenden Nadeln ab, die beim Erwärmen verwittern; es löst sich in 10 Th. Wasser von 19° (Göbel), die Auflösung besitzt einen scharfen salzigen Geschmack; es ist unlöslich in Alkohol.

Der ameisensaure Kalk wird zur Darstellung einer reinen concentrirten Ameisensäure angewendet, die man zur Darstellung der andern Salze benutzt, indem man ihn mit mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterwirft.

Ameisensaure Magnesia. FeO_3 , MgO .

Kristallisirt leicht in feinen glänzenden Nadeln, die Kristalle sind luftbeständig und wasserfrei, in 13 Th. Wasser, nicht in Alkohol, löslich. (Gübel.)

Ameisensaures Ceroxidul. FeO_3 , CeO .

Weißes körnig kristallinisches Pulver, verliert bei 120° sein Kristallwasser, kommt bei 200° in ein dem Sieden ähnliches Aufwallen, wobei es ohne Schwärzung in kohlenensaures Ceroxidul verwandelt wird. Das ameisensaure Ceroxidul ist eins der schwerlöslichsten ameisensauren Salze, und seine geringe Löslichkeit kann vortheilhaft zur Darstellung von reinem Ceroxidul aus einer Auflösung, welche Eisenoxid, Kalk etc. enthält, benutzt werden.

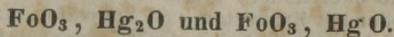
Ameisensaure Thonerde. 3FeO_3 , Al_2O_3 .

Eine Auflösung von Thonerdehydrat in Ameisensäure giebt beim Abdampfen eine dem Gummi ähnliche, nicht kristallinische Masse; die Auflösung läßt sich ohne Veränderung zum Sieden erhitzen; setzt man derselben schwefelsaures Kali, Alaun etc. zu, so trübt sie sich beim Erhitzen, der Niederschlag löst sich in der Kälte wieder auf, ein Verhalten, was dem der essigsäuren Thonerde vollkommen ähnlich ist.

Ameisensaures Bleioxid. FeO_3 , PbO .

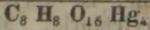
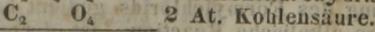
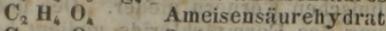
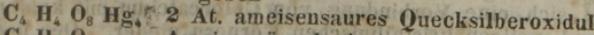
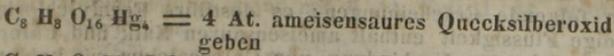
In einer gesättigten Lösung von essigsäurem Bleioxid, welche man mit Ameisensäure versetzt, bilden sich nach einiger Zeit farblose, sehr glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln, zu denen bei Ueberschufs von Ameisensäure die ganze Flüssigkeit erstarrt. Durch Waschen mit Wasser können die Kristalle leicht rein erhalten werden, sie enthalten kein Kristallwasser und lösen sich in 36—40 Th. Wasser, in heißem leichter. Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes wird als Erkennungsmittel der Ameisensäure benutzt; da es in Alkohol nicht löslich ist, so giebt dies ein einfaches Mittel ab, um Ameisensäure von Essigsäure zu trennen. Die Auflösung des ameisensauren Bleioxids schmeckt süß, mit überschüssigem Bleioxid gekocht nimmt sie eine alkalische Reaction an.

Ameisensaures Manganoxidul, Eisenoxidul, Zinkoxid, Cadmiumoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid sind lösliche kristallisirbare Salze. *Ameisensaures Kupferoxid* kristallisirt in großen, sehr regelmäßigen, durchsichtigen, hellblauen, rhombischen Säulen, welche in der Wärme verwittern.

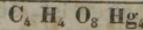
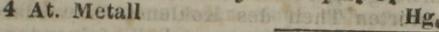
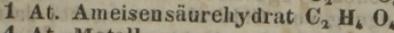
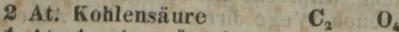
Ameisensaures Quecksilberoxidul und Quecksilberoxid.

Fingerringebenes Quecksilberoxid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Ameisensäurehydrat zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die in trockner Luft zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt. Bei der geringsten Erwärmung zersetzt sich dieses Salz, sowohl trocken als in Auflösung, in freie Ameisensäure, Kohlensäure und Quecksilberoxidulsalz. Eine kalte Auflösung von Quecksilberoxid in wasserhaltiger Säure erstarrt bei gelinder Erwärmung zu einer glimmerähnlichen, glänzenden Kristallmasse von reinem ameisensauren Quecksilberoxidul; sie besteht aus dünnen silberglänzenden, vier- oder sechsseitigen Blättchen von Seidenglanz, die man durch Pressen zwischen Papier in der Leere trocknen kann. Beim Erhitzen dieses Oxidulsalzes, trocken oder in Auflösung, wird es unter einer schwachen Verpuffung in Metall, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt.

4 Atome Ameisensaures Quecksilberoxid zerlegen sich bei gelinder Erwärmung in 2 At. Ameisensaures Quecksilberoxidul, 1 At. Ameisensäurehydrat, 2 At. Kohlensäure.



2 At. Ameisensaures Quecksilberoxidul $C_4 H_4 O_8 Hg_2$ zerlegen sich beim Erhitzen in



Ameisensaures Silberoxid. FoO_3, AgO .

Durch wechselseitige Zersetzung von salpetersaurem Silberoxid mit einem Ameisensauren Alkali bilden sich schwerlösliche, weiße, blättrige, glänzende Kristalle, welche sich beim Erwärmen in Metall, Ameisensäurehydrat und Kohlensäure zerlegen.

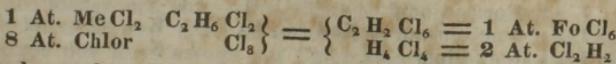
Verbindungen des Formyls mit Chlor.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Methylchlorür und Methyloxid und die der unterchlorigsauren Salze auf Methyloxidhydrat entstehen eine Reihe von Chlorverbindungen des Formyls. Aehnlich wie Ameisensäure als Oxidationsprodukt des Acetyloxids und vieler andern Materien auftritt, können die der Ameisensäure, also dem Oxide des Formyls correspondirenden Chloride, auch durch Zersetzung von andern Substanzen durch Chlor oder durch unterchlorigsaure Salze gebildet werden. *Formylchlorid* ist z. B. ein Zersetzungsprodukt des Chlorals mit Alkalien, es entsteht ferner, wenn Alkohol oder Aceton mit einer Auflösung von unterchlorigsauren Alkalien der Destillation unterworfen werden. Auf eine ähnliche Weise entsteht *Formylbromid* aus dem Bromal und *Formyljodid* durch Zersetzung des *Aethyloxidhydrats* vermittelt einer weingeistigen Lösung von Iod mit Kalihydrat.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür im Sonnenlicht entstehen drei wesentlich von einander verschiedene Produkte, sie sind neuerdings von *Regnault* entdeckt und untersucht worden.

Das Produkt der ersten Einwirkung des Chlors ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei $30,5^\circ$ siedet und deren Dampf ein spec. Gewicht von 2,94 besitzt; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_2 H_4 Cl_4$ ausgedrückt. Dieser Körper entsteht aus Methylchlorür $C_2 H_6 Cl_2$, indem davon 2 At. Wasserstoff hinweggenommen und ersetzt werden durch 2 At. Chlor. Denkt man sich das Chlor ersetzt durch sein Aequivalent von Sauerstoff, so würde man ein Oxid des Formyls haben, welches dem Aldehyd der Acetylreihe correspondirt $C_2 H_4 O_2 = C_2 H_2 O + H_2 O$, es würde eine gleiche Zusammensetzung haben mit dem Essigsäurehydrat oder mit dem Ameisensauren Methyloxid.

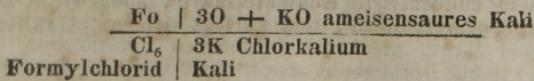
Wenn man auf diese Chlorverbindung aufs neue Chlor einwirken läßt, so geht sie unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in Formylchlorid über. Das Formylchlorid entsteht aus dem Methylchlorür durch die Einwirkung von 8 At. Chlor.



Aus der andern Verbindung entsteht das Formylchlorid auf ähnliche Art, indem sie mit 4 At. Chlor die nämlichen Produkte liefert.

Die Verbindungen des Jods, Broms und Chlors mit Formyl werden durch kaustische Alkalien, obwohl schwierig, zersetzt in Ameisensäure Alkalien und in Metallhaloide.

1 At. Formylchlorid giebt mit 4 At. Kali 1 At. Ameisensäures Kali und 3 At. Chlorkalium.



Formylchlorid.

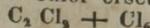
Formel: Fo Cl₆ (Dumas).

Darstellung: Man kann das Formylchlorid leicht durch Destillation von Chloral mit Barytwasser oder einer dünnen Kalkmilch, wie früher angegeben, gewinnen; die folgende Methode ist aber bequemer: 1 Theil Kalkhydrat vertheilt man mit 24 Th. Wasser und leitet durch diese Kalkmilch Chlorgas, bis der größte Theil des Kalkhydrats verschwunden ist, man setzt alsdann eine kleine Quantität Kalkmilch hinzu, so daß die Flüssigkeit farblos wird und eine alkalische Reaction annimmt; die durch Absetzen klar gewordene Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk mischt man mit $\frac{1}{2}$ ihres Volumens Weingeist, Methyloxidhydrat oder Aceton, und unterwirft das Ganze nach 24 Stunden der Destillation bei gelinder Wärme. Um das Uebersteigen zu vermeiden, darf die Retorte nur $\frac{2}{3}$ von ihrem Volumen an Flüssigkeit enthalten. Das Produkt der Destillation enthält Formylchlorid in Gestalt einer schweren ätherartigen Flüssigkeit mit Weingeist gemischt und in letzterem aufgelöst; man mischt es mit Wasser und rectificirt im Wasserbade. Durch Digestion mit groben Stücken Chlorkalium und eine neue Destillation mit concentrirter Schwefelsäure wird es vollkommen rein erhalten.

Es ist oben erwähnt worden, das es direkt aus Methylchlorür durch Behandlung mit Chlorgas im Sonnenlicht erhalten werden kann. Auch erhält man es bei Zersetzung einer Auflösung von schwerem Salzäther in Alkohol durch eine weingeistige Auflösung von Kali. Nach dem Zusatz von Wasser scheidet es sich als schwere öartige Flüssigkeit ab.

Eigenschaften: Farblose, öartige Flüssigkeit von ätherartigem angenehmen Geruch und süßlichem Geschmack, von 1,480 bei 18° spec. Gewicht, siedet bei 60,8°. Mit Wasser erhitzt destillirt es über, wenn das Wasser eine Temperatur von 57,3° angenommen hat; es ist sehr schwer entzündlich und brennt nur in einer Lichtflamme, wodurch ihr Saum grün gefärbt wird. Durch eine Auflösung von Kali in Alkohol wird es in Ameisensäures Kali zersetzt. (Dumas.) Das spec. Gewicht seines Gases ist 4,1165, es enthält in 100 Th. 88,927 Chlor und 11,073 Formyl. Durch Destillation über concentrirte Schwefelsäure, Kalium oder Kali wird es nicht merklich angegriffen, ebensowenig durch andere Säuren; treibt man seinen Dampf durch eine glühende Glasröhre, so setzt sich Kohle ab, man erhält Salzsäure und einen in langen weißen Nadeln kristallisirenden Körper.

Mit Chlorgas dem Sonnenlicht ausgesetzt wird es unter Bildung von Salzsäure zersetzt, es entsteht ein Körper, welcher Chlor und Kohlenstoff enthält und nach der Formel C₂Cl₄ zusammengesetzt ist, er siedet bei 78°, das spec. Gewicht seines Dampfes ist 5,30 (Regnault), man kann denselben als Ameisensäure betrachten, worin der Wasserstoff im Radikal und der Sauerstoff beide durch Chlor ersetzt sind.



In dieser Beziehung besitzt er eine dem anderthalb Chlorkohlenstoff, welcher der Essigsäure entspricht, ähnliche Zusammensetzung. Er wird durch schwache Glühhitze unter Entwicklung von Chlorgas in zwei neue Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor zersetzt, wovon die eine, wie Regnault vermuthet, nach der Formel C₂Cl₄, die andere nach der Formel C₂Cl₂ zusammengesetzt ist.

Formylbromid.

Formel: Fo Br_6 (*Dumas*). Darstellung und Eigenschaften wie bei dem Formylchlorid, nur daß man anstatt unterchlorigsauen Kalk unterbromigsauen Kalk, und statt des Chlorals Bromal dazu verwendet. Das Formylbromid ist schwerer wie concentrirte Schwefelsäure, spec. Gew. 2,10, weniger flüchtig als das Formylchlorid, und zerlegt sich mit Alkalien bei weitem leichter.

Formyliodid.

Formel: Fo I_6 (*Dumas*, *Mitscherlich*). Entdeckt von *Serullas*, und als Iodkohlenwasserstoff, später als Iodkohlenstoff von ihm beschrieben. Die wahre Zusammensetzung wurde zuerst durch *Dumas* ausgemittelt.

Darstellung: Man gießt zu einer gesättigten Auflösung von Iod in Alkohol eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, bis die Iodauflösung farblos geworden ist; ein Ueberschufs von Alkali muß sorgfältig vermieden werden. Durch gelindes Verdampfen entfernt man den Alkohol, aus dem sich in dem Maasse, als seine Menge abnimmt, das Formyliodid in Kristallen absetzt. Durch Waschen mit Wasser entfernt man das Iodkalium.

Eigenschaften: Glänzende gelbe Blätter von schwachem, unangenehmem, anhaltendem Geruch nach Safran, unlöslich im Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Methyloxydhydrat, sublimirbar bei 100° ; auf 120° erhitzt zersetzt sich das Formyliodid in Kohle, Iod und Iodwasserstoffsäure. Leicht zersetzbar durch eine weingeistige Lösung von Kali, zersetzbar durch Chlorgas in der Wärme, in Formylchlorid und Iodchlorid. Mit Phosphorchlorid der Destillation unterworfen erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit von 1,96 spec. Gewicht, welche Chlor, Iod und Formyl enthält; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn es mit Quecksilberchlorid destillirt wird.

Formylsulfid.

Formel: Fo S_3 (*Boucharlat*)? Durch Destillation von Formyliodid mit 3 Th. Zinnober erhält man eine orangegebe, öartige Flüssigkeit, schwerer wie Schwefelsäure, unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, zersetzbar mit Kalihydrat in Schwefelkalium und ameisensaures Kali.

Formylchlorür? siehe Seite 833.

Zersetzungsprodukte des Methyloxyds und seiner Verbindungen mit Haloiden.

Methyloxydgas, $\text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}$, wird nach *Regnault* durch Chlorgas zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einer öartigen Flüssigkeit, welche bei 105° siedet und nach der Formel $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2 \text{O}$ zusammengesetzt ist, durch weitere Einwirkung des Chlors scheint sie in eine andere verwandelt zu werden, welche keinen Wasserstoff enthält $\text{C}_2 \text{Cl}_6 \text{O}$. Die Darstellung dieser Materien ist mit großer Gefahr verbunden, indem zuweilen durch heftige Explosionen der Apparat zertrümmert wird.

Das Verhalten des Chlors zu essigsauerm Methyloxyd ist von *Laurent* untersucht worden, aus seinen erhaltenen Resultaten, die sich durch eine seltene Unbestimmtheit und Leichtfertigkeit auszeichnen, läßt sich kein andrer Schluß ziehen, als daß hierbei ein oder zwei neue Verbindungen entstehen, welche öartig sind und Chlor enthalten und die durch Alkalien zersetzt werden; eins der hierbei erzeugten Zersetzungsprodukte schien Ameisensäure zu seyn, ein anderes ist ein öartiges Liquidum.

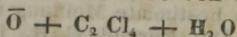
Nach *Malaguti* entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf essigsaueres Methyloxyd eine Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung Eigenschaften und Verhalten identisch mit derjenigen ist, die durch Chlor auf ameisensaures Aethyloxyd gebildet wird.

Chlor und Methyloxidhydrat.

Leitet man Chlorgas in Methyloxidhydrat bei gewöhnlichem Tageslichte, so wird es mit Wärmeentwicklung und Entzündung absorbiert, welche zuweilen gefahrdrohende Explosionen nach sich zieht. In einem vor Licht vollkommen geschützten Gefäße läßt sich die Sättigung ohne Unfall vollführen. Gegen das Ende hin erhält man die Flüssigkeit ohne Austreibung der Salzsäure ihrem Siedpunkte nahe. Als Resultat der vollkommenen Zersetzung findet man in dem Gefäße zwei Flüssigkeiten, eine wässerige, welche reich ist an Salzsäure, und eine öartige schwere Flüssigkeit von beifsendem Geschmack, die mit Alkalien sich in ein öartiges neues Produkt und in Ameisensäure zu zerlegen scheint. Kane fand darin in 100 Theilen 21,94 Kohlenstoff, 1,34 Wasserstoff, 10,82 Sauerstoff und 66 Chlor. Da weder die Natur noch die Quantität seiner Zersetzungsprodukte bekannt sind, so läßt sich keine Formel für seine Zusammensetzung, noch weniger eine Erklärung seiner Bildung geben.

Chlor und Methyloxidsalze.

Durch fortdauernde Einwirkung des Chlors auf geschmolzenes oxalsaures Methyloxid entsteht eine gelbe rauchende Flüssigkeit, welche bei gelinder Erwärmung farblos wird; der Destillation unterworfen erhält man daraus mehrere flüchtige Produkte, von denen das zuerst übergehende sich in Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure, ein anderes unter Entwicklung von Kohlenoxidgas und Abscheidung von Oxalsäure auflöst. Im Rückstand bleibt Oxalsäure und unzersetztes oxalsaures Methyloxid. Nach der Ansicht von Malaguti rührt die Entwicklung von Kohlenoxidgas bei gleichzeitiger Abscheidung von Oxalsäure von einer nach der Formel



zusammengesetzten Verbindung her, in welcher also Oxalsäure, ein Chlorkohlenstoff $Cl_4 C_2$ und Wasser enthalten wäre; durch die Zerlegung des Chlorkohlenstoffs beim Hinzubringen von Wasser würde auf der einen Seite Salzsäure und auf der andern Kohlenoxid gebildet.

Durch die Einwirkung von Chlor auf benzoesaures Methyloxid entsteht Salzsäure, Methylchlorid und ein öartiges Liquidum, welches der Destillation unterworfen bei 195° eine Flüssigkeit liefert, welche größtentheils aus reinem Benzoylchlorür besteht; es ist begleitet von einer andern Verbindung, die sich bei der Destillation schwärzt; der Rückstand dieser Destillationen enthält Benzoensäure, benzoesaures Methyloxid und benzoesaures Chlorformyloxid, was bei Zersetzung mit Kali Chlorkalium, benzoesaures und ameisensaures Kali liefert.

Essigsäures Methyloxid der Einwirkung des Chlors bei steigender Temperatur unterworfen, liefert essigsäures Chlorformyloxid. In reinem Zustande stellt es eine farblose öartige Flüssigkeit dar von 1,25 spec. Gewicht, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von stechendem Essiggeruch und süßlichem hintennach knoblauchartigen Geruch, es siedet bei 145 — 148°, wobei es sich schwärzt; mit Wasser in Berührung zerlegt es sich langsam in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure, mit Alkalien in essig- und ameisensaures Alkali und Chlormetall; seine Formel ist $AcO, + C_2 H_2 Cl_2$.

Chlormethyläther.

Eine Mischung von Braunstein, Salzsäure und Methyloxidhydrat liefert bei der Destillation eine gelbliche, öartige Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser farblos wird. (Aimé.)

Iod, Salpetersäure und Methyloxidhydrat.

Wenn eine Mischung von Iod, Salpetersäure und Methyloxidhydrat lange Zeit sich selbst überlassen wird, so entstehen gelbe Kristalle. (Aimé.)

Chlor, Cyan und Methyloxidhydrat.

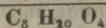
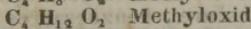
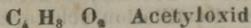
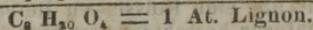
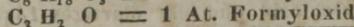
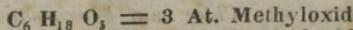
Leitet man Chlor durch eine Auflösung von Cyanquecksilber in Methyloxidhydrat, so bildet sich beim Erwärmen eine ölartige Materie, welche schwerer wie Wasser ist. (*Aimé.*) Von den drei so eben beschriebenen Materien sind die Eigenschaften und Zusammensetzung so gut wie unbekannt.

Produkte der Destillation des Holzes, welche mit dem Methyloxid in Beziehung zu stehen scheinen.

In der Untersuchung eines Holzgeistes aus einer Holzeisigfabrik in Wattwyl erhielt *J. L.* eine farblose, brennbare Flüssigkeit, welche in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar war, bei 60° siedete und ein spec. Gewicht von 0,864 besafs. Diese Flüssigkeit besafs einen durchdringenden, ätherartigen Geruch, einen pfefferartigen Geschmack; sie brennt mit wenig leuchtender blauer Flamme und löst Chlorcalcium in jedem Verhältniss zu einer syrupartigen Flüssigkeit auf. Bei der Destillation im Wasserbade kann dieselbe leicht von dem Chlorcalcium wieder getrennt werden. Nach dem Mittel mehrerer von *J. L.* und *L. Gmelin* angestellten Analysen enthält diese Materie in 100 Theilen

	<i>J. L.</i>	<i>Kane</i>	<i>L. Gmelin</i>
Kohlenstoff	54,753	— 54,89	— 55,372
Wasserstoff	11,111	— 11,27	— 9,833
Sauerstoff	34,136	— 33,85	— 34,795

Da man keine Gewissheit über die Reinheit der analysirten Materie hat, so ist es schwer, eine bestimmte Meinung über die Zusammensetzung derselben auszusprechen. Die Formel $C_4 H_{10} O_2$ kommt den Resultaten der ersteren Analysen, die Formel $C_8 H_{18} O_4$ den Resultaten der letzteren sehr nahe. Nach der ersteren könnte es eine Verbindung seyn von 1 At. Acetyloxidhydrat (Aldehyd) mit 2 At. Methyloxid oder von Methyloxid mit einem dem Acetyloxid correspondirenden Formyloxid.

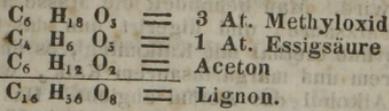


Zu Gunsten dieser Formel spricht der Umstand, dafs der rohe Holzgeist freien Aldehyd enthält, welcher von *Scanlan* durch successive Destillation daraus in reinem Zustande dargestellt worden ist. Diese Beobachtung ist von *Kane*, *Gregory* und *J. L.* in so fern bestätigt worden, als diese Chemiker durch Sättigung des von *Scanlan* erhaltenen Produktes mit Ammoniakgas kristallisirtes Aldehyd-Ammoniak daraus erhalten haben. Ferner liefert dieser Holzgeist mit Aetzkali in Berührung eine dicke braune Masse, deren Auflösung in Wasser nach Entfernung des freien Holzgeistes durch Destillation von Säuren ähnlich gefällt wird, wie eine Auflösung von Aldehydharz in Alkalien, und nach *Löwig*, *Weidmann* und *Schweitzer* soll derselbe, mit Schwefelsäure und oxalsaurem Kali der Destillation unterworfen, schweflige Säure, oxalsaures Methyloxid und Essigsäure liefern. In 100 Theilen würde der obenerwähnten Formel nach dieser Holzgeist, welchen *L. Gmelin* Lignon, *Schweitzer* und *Weidmann* Xylit nennen, enthalten

C_8	—	611,480	—	53,83
H_{20}	—	124,795	—	10,97
O_4	—	400,000	—	35,29
		1136,275	—	1000

Diese Formel giebt etwas weniger Kohlenstoff, als durch die Analyse gefunden wurde, allein da dieser Körper stets von etwas Aceton begleitet ist, welches nahe denselben Siedpunkt wie das Lignon besitzt, so würde sich derselbe damit erklären. Die Versuche von *Löwig*, welcher, wie bemerkt, oxalsaures Methyloxid und Lignon bekam, würden in dieser Beziehung entscheidend seyn, wenn dieser Chemiker das geringste Vertrauen verdiente; sie bedürfen deshalb einer Bestätigung.

Nach der Formel $C_8 H_{18} O_4$ oder $C_{16} H_{36} O_8$ könnte es enthalten ein Gemenge einer Verbindung von Essigsäure mit Methyloxid, entsprechend dem Acetal, mit Aceton.



Jedenfalls scheint dieser Körper eine Methyloxidverbindung zu enthalten. Nach *L. Gmelin* Versuchen enthält der Pariser Holzgeist eine Einmischung von Essiggeist, welcher bei der Destillation über Chlorcalcium zuerst übergeht. *Berzelius* hält das Lignon für ein Gemisch von Methyloxidhydrat mit essigsauerm Methyloxid, allein das letztere wird von Chlorcalcium nicht aufgenommen, während das Lignon sich leicht damit verbindet. Dieser Körper bedarf einer gründlicheren Untersuchung.

Die Behauptungen von *Löwig*, daß die Verbindungen von Methyloxid mit Oxalsäure und andern Säuren bei ihrer Zersetzung mit Alkalien kein Methyloxidhydrat lieferten, so wie seine Angaben über das Verhalten des Kaliums zu Methyloxidhydrat, sind als falsch und unrichtig von *Malaguti* und *Böckmann* widerlegt.

VII) Cetyl. Symb.: Ct.

32 At. Kohlenstoff	=	2445,92
66 At. Wasserstoff	=	411,82
1 At. Cetyl	=	2857,74

Mit *Cetyl* bezeichnen wir ein hypothetisches Radical, ähnlich dem Aethyl, welches nach der Formel $C_{32} H_{66}$ zusammengesetzt ist.

Mit 1 Atom Sauerstoff bildet das Cetyl das *Cetyloxid*. Das dem Alkohol entsprechende Hydrat dieses Oxids ist das von *Chevreul* entdeckte *Aethyl*. Die chemische Natur des Aethyls so wie seine dem Alkohol ähnliche Constitution wurde von *Chevreul* zuerst erkannt und sein Name aus den ersten Sylben von *Aether* und *Alkohol* abgeleitet. Die Untersuchungen von *Dumas* und *Peligo*t haben die Richtigkeit von *Chevreuls* Ansicht ausser Zweifel gestellt, sie stellten das Cetylchlorür und das doppelt-schwefelsaure Cetylloxid dar und gaben die erste rationelle Formel über die Zusammensetzung des Wallraths, des einzigen Körpers, in welchem man das Cetylloxid bis jetzt angetroffen hat; der *Wallrath* ist eine Verbindung von 2 At. margarinsauerm Cetylloxid mit 1 At. ölsaurem Cetylloxid (siehe Margarinsäure und Oelsäure).

Aethyl.

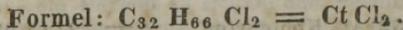
Cetyloxidhydrat. Formel: $C_{32} H_{66} O + aq = CtO + aq$.

Darstellung: Gleiche Theile Wallrath und Kalihydrat werden mit ihrem gleichen Gewicht Wasser mehrere Tage bei 50–90° digerirt, die gebildete Seife durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Fettmasse, ein Gemenge von Margarinsäure, Oelsäure und Aethyl, nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser mit überschüssigem Barytwasser gekocht, wodurch unlöslicher öl- und margarinsaurer Baryt gebildet wird, aus denen kalter Alkohol das Aethyl auszieht; durch Entfernung des Alkohols durch Verdampfen und durch Lösung des Rück-

standes in Aether scheidet man die letzten Spuren der beigemischten Barytsalze. Nach der Verdampfung des Aethers bleibt reines Aethyl. (*Chevreul*.) Nach *Dumas* und *Peligo*t setzt man geschmolzenem Wallrath Kalihydrat in grobem Pulver unter beständigem Umrühren zu, wo die Verbindung leicht und schnell und unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Sobald die Masse vollkommen fest geworden ist, behandelt man sie zuerst mit Wasser und zersetzt die gebildeten Seifen durch überschüssige verdünnte kochende Salzsäure; die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende ölartige Schicht wird mit Kalihydrat zum zweitenmal wie oben behandelt, wodurch der Rest des unzersetzter gebliebenen Wallraths vollkommen verseift wird. Man behandelt die Masse aufs neue mit Wasser und kochender Salzsäure, und digerirt nun das Gemenge von Oelsäure, Margarinsäure und Aethyl mit Kalkmilch, es entsteht ein Gemenge von Aethyl mit ölsäurem und margarinsäurem Kalk, was nach dem Austrocknen an kalten Alkohol das Aethyl abgiebt. Das durch Verdampfen des Alkohols erhaltene Aethyl reinigt man durch Auflösung in Aether und durch Destillation nach der Verdampfung des Aethers.

Eigenschaften: Weiße, feste, kristallinische Masse, über 48° schmelzend, bei 48° erstarrend, beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern, aus der heißen Auflösung in Alkohol in kleinen Blättchen kristallisirend, leicht verdampfbar für sich oder mit Wasserdämpfen, unzersetzt destillirbar, geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, verbrennt an der Luft erhitzt wie Wachs, unlöslich im Wasser, mischbar im geschmolzenen Zustande mit warmem Alkohol in allen Verhältnissen, leicht löslich in Aether. Zersetzbar durch Salpetersäure, bildet in gelinder Wärme mit concentrirter Schwefelsäure saures schwefelsaures Cetyl-oxid, geht im reinen Zustande keine Verbindung ein mit Alkalien.

Cetylchlorür.



Gleiche Volumtheile Aethyl und Phosphorchlorid $P_2 Cl_6$ in einer Retorte gemengt entwickeln unter starker Erhitzung und Schmelzung eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure, bei weiterer Erwärmung destillirt Phosphorchlorür, Phosphorchlorid und zuletzt Cetylchlorür in der Form eines ölartigen Liquidums über, was sich durch Behandlung mit kaltem, zuletzt mit siedendem Wasser von den Chloriden des Phosphors, obwohl schwierig, befreien läßt. In der Retorte bleibt Phosphorsäure und phosphorsaures Cetyl-oxid zurück. Es ist zweckmäÙig, das erhaltene Cetylchlorür einer zweiten Behandlung mit Phosphorchlorid zu unterwerfen, um einer Abwesenheit von beigemischem Aethyl gewiß zu seyn. Die Eigenschaften dieses Körpers haben die Entdecker nicht näher angegeben. Zwei Analysen gaben in 100 Theilen

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	74,1	74,3 — 73,67
Wasserstoff	12,4	12,2 — 12,32
Chlor	13,5	12,5 — 13,70

Schwefelsaures Cetyl-oxid; $2SO_3, C_{32} H_{66} O + aq.$ Diese Verbindung ist unbekannt.

Schwefelsaures Cetyl-oxid-Kali. $2SO_3, C_{32} H_{66} O, KO.$

Aethyl und Schwefelsäurehydrat vereinigen sich mit einander bei gelinder Erwärmung im Wasserbade. Wird die erhaltene Verbindung in Alkohol gelöst und eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol bis zur Neutralisation zugesetzt, so scheidet sich schwefelsaures Kali ab, schwefelsaures Cetyl-oxid-Kali und freies Aethyl bleiben gelöst. Die bei der Verdampfung des Alkohols erhaltenen Kristalle liefern nach mehrmaliger Kristallisation, mit Aether ausgewaschen, welcher das Aethyl löst, reines

schwefelsaures Cetyloxid-Kali in dünnen, vollkommen weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Ausser der Zusammensetzung sind von diesem Salze keine näheren Eigenschaften bekannt. *Dumas* und *Peligt* erhielten in 100 Theilen:

	Theorie.	Versuch.
schwefelsaures Kali	23,9	— 24,0
Schwefelsäure	11,0	— 53,1
Kohlenstoff	53,7	— 53,1
Wasserstoff	9,0	— 9,1
Sauerstoff	2,4	— 2,1
	100,0	100,0

Zersetzungsprodukt des Cetyloxidhydrats.

Ceten. Formel: $C_{32}H_{64}$.

Zersetzungsprodukt des *Aethals* durch wasserfreie Phosphorsäure.

Darstellung: Aethal wird mit wasserfreier Phosphorsäure mehrmals der Destillation unterworfen, wo Ceten übergeht, was in Folge einer Bildung und Entziehung von 2 At. Wasser gebildet wird.

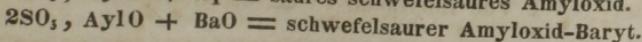
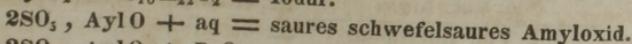
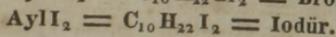
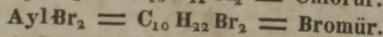
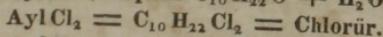
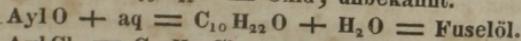
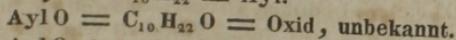
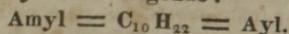
Eigenschaften: Farblose, öartige Flüssigkeit, macht auf Papier Fettflecke, unlöslich im Wasser, leicht mischbar mit Alkohol und Aether, entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend. Siedpunkt nahe bei 275° , das spec. Gewicht seines Dampfes ist 7,843 (gefunden durch den Versuch 8,007), wornach es in 1 Volum enthält:

8 Vol. Kohlenstoff	= 6,7423
16 Vol. Wasserstoff	= 1,1008
1 Vol. Ceten	= 7,8431

VIII) *Amyl.* Symb.: *Ayl.*

10 At. Kohlenstoff	= 764,35
22 At. Wasserstoff	= 137,27
1 At. Amyl	= 901,62

Mit *Amyl* bezeichnen wir das hypothetische Radikal einer Reihe von Verbindungen, von denen das Hydrat seines Oxids unter dem Namen *Fuselöl* der Kartoffeln lange bekannt ist. Seine Zusammensetzung wurde zuerst von *Dumas* ausgemittelt, seine chemischen Eigenschaften hingegen von *Cahours* näher erforscht. Die bis jetzt dargestellten Verbindungen des *Amyls* sind folgende:



Amyloxidhydrat. Formel: $C_{10}H_{22}O + H_2O$.

Von *Scheele* zuerst in dem Branntwein beobachtet. Von *Pelletier*, *Dumas* und *Cahours* genauer untersucht.

Darstellung: Zu Ende der Destillation des Kartoffelbranntweins geht eine weisslich trübe Flüssigkeit über, aus der sich in der Ruhe alkohol-

Liebig organ. Chemie.

und wasserhaltiges Amyloxidhydrat absetzt. Das rohe Oel enthält über die Hälfte von seinem Gewichte an beiden Substanzen, es siedet bei 85—90°. Um es rein zu erhalten schüttelt man es mehrmals mit Wasser, stellt es mit Chlorcalcium zusammen und unterwirft es der Destillation. Wenn der Siedpunkt bis auf 132° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage. Was von da an übergeht, ist rein. (Cahours.)

Eigenschaften: Farbloses, ölähnliches, sehr flüssiges Liquidum, von starkem, anfänglich nicht unangenehmen, später aber höchst ekelhaften, widrigen Geruch; der eingeathmete Dampf bewirkt Brustbeengung, Erbrechen und reizt zum Husten; von scharfem, brennendem Geschmack; entzündlich, mit blauweißer Flamme verbrennend; es siedet bei 132° bei 761 Mill. Druck, sein sp. Gewicht ist 0,8124 bei 15°, bei — 19 bis 20° wird es fest und kristallinisch blättrig. Auf Papier macht es Fettflecken, welche durch Verdampfen verschwinden, in lufthaltenden Gefäßen aufbewahrt nimmt es eine saure Reaction an. Es löst sich in geringer Menge in Wasser, dem es seinen Geruch mittheilt, mischbar in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol, flüchtigen und fetten Oelen und concentrirter Essigsäure, es löst Phosphor, Schwefel und Iod ohne bemerkbare Veränderung auf; auf ähnliche Art vermischt es sich mit Kali und Natronhydrat. Absorbirt reichlich Chlorwasserstoffsäure unter Wärmeentwicklung. Mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe, hierbei entsteht saures schwefelsaures Amyloxid. Durch Salpetersäure und Chlor wird es zersetzt. Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man eine flüssige, öartige Kohlenwasserstoffverbindung.

Amylbromür. Formel: Ayl Br_2 (Cahours.)

Darstellung wie Amyljodür. **Eigenschaften:** Farblose, flüchtige, ölartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, von scharfem Geschmack und stechendem knoblauchartigen Geruch. Unveränderlich an der Luft und im Lichte, destillirbar ohne Zersetzung, schwerentzündlich, mit grünesäumerufsender Flamme verbrennend; durch wässrige kaustische Alkalien wird sie schwierig, leicht durch alkoholische Auflösungen dieser Körper zersetzt. Mischbar mit Alkohol und Aether.

Amyljodür. Formel: Ayl I_2 (Cahours.)

Darstellung: Eine Mischung von 8 Th. Iod, 15 Th. Amyloxidhydrat und 1 Th. Phosphor unterwirft man der Destillation bei gelinder Wärme. Das erhaltene Produkt wird durch Waschen mit Wasser, Digestion mit Chlorcalcium und wiederholte Destillationen gereinigt.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, von stechendem Geschmack und knoblauchartigem Geruch; im Dunkeln läßt es sich ohne Veränderung aufbewahren, im Lichte nimmt es eine rothgelbe Farbe an; es siedet bei 120° bei 761 Millim. Druck, schwer entzündlich mit rother Flamme brennend, verhält sich gegen Alkalien wie das Amylbromür. Nach dem spec. Gewicht seines Dampfes (gefunden 6,675) enthält dieser Körper in 1 Volum:

$2\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoff	=	2,10697
$5\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff	=	0,37840
$\frac{1}{2}$ Vol. Iod.	=	4,35055
1 Vol. Amyljodür	=	6,83592

Saures schwefelsaures Amyloxid.

Wenn man schwefelsauren Amyloxid-Baryt in Wasser gelöst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vorsichtig von dem Baryt befreit, so erhält man saures schwefelsaures Amyloxid in Auflösung, welches sich an der Luft und im leeren Raume bis zur Syrupconsistenz abdampfen läßt, woraus man zuweilen diese Verbindung in sehr feinen Nadeln kristallisirt erhält.

Das saure schwefelsaure Amyloxid bildet mit Basen ohne Ausnahme lösliche Doppelverbindungen; wird die wässrige Auflösung erhitzt, so zersetzt sie sich in Schwefelsäure, die jetzt durch Barytsalze angezeigt wird, und in Amyloxidhydrat, was sich als Oelschicht abscheidet.

Schwefelsaures Amyloxid-Kali.

Formel des kristallisirten Salzes: $2\text{SO}_3, \text{AyIO}, \text{KO}$. Man erhält es durch Zersetzung des schwefelsauren Amyloxid-Baryts mit kohlen-saurem Kali und Abdampfen bis zur Kristallisation.

Eigenschaften: Feine concentrisch gruppirte, farblose Nadeln oder Schuppen, sehr löslich in Wasser und Alkohol, von sehr bitterem Geschmack.

Schwefelsaurer Amyloxid-Baryt.

Formel des kristallisirten Salzes: $2\text{SO}_3, \text{AyIO}, \text{BaO} + 3\text{aq}$; bei 100° getrocknet: $2\text{SO}_3, \text{AyIO}, \text{BaO} + 2\text{aq}$.

Darstellung: Gleiche Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure und Amyloxidhydrat werden mit einander gemischt, wo die Verbindung mit Erhitzung und Färbung aber ohne Entwicklung von schwefeliger Säure vor sich geht. Durch Neutralisation mit kohlen-saurem Baryt erhält man unauflöslichen schwefelsauren Baryt und schwefelsauren Amyloxidbaryt, welcher durch Thierkohle entfärbt und bis zur Kristallisation abgedampft wird.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende, farb- und geruchlose Blättchen von bitterem Geschmack, leichtlöslich in Wasser, in heißem Alkohol leichter wie in kaltem, wenig in Aether löslich. Durch Sieden der wässrigen Auflösung wird sie zersetzt in Amyloxidhydrat, freie Schwefelsäure und schwefelsauren Baryt. Bei 200° wird es zersetzt.

Das saure schwefelsaure Amyloxid bildet mit Kalk und Bleioxid ähnliche Doppelverbindungen. Die Formel der Bleioxidverbindung ist $2\text{SO}_3, \text{AyIO}, \text{PbO} + 2\text{aq}$; die der Kalkverbindung $2\text{SO}_3, \text{AyIO}, \text{CaO} + 2\text{aq}$. Die letztere scheint in kaltem Wasser leichter löslich zu seyn wie bei Siedhitze, wo sie sich trübt. Beide in Auflösung erwärmt zersetzen sich wie die Barytverbindung.

Zersetzungsprodukte des Amyloxidhydrats.

a) *Durch wasserfreie Phosphorsäure.* Bei wiederholter Destillation über wasserfreie Phosphorsäure wird das Amyloxidhydrat zersetzt, man erhält eine sauerstofffreie farblose Flüssigkeit, welche leichter wie Wasser ist und einen eigenthümlich aromatischen Geruch besitzt, sie siedet bei 160° (*Cahours* gab ihr den Namen *Amylen*), und nach dem spec. Gewicht ihres Dampfes, welches nach dem Versuch 5,061 (Rechnung 4,90) ist, enthält 1 Volum:

5 Vol. Kohlenstoff	= 4,2139
10 Vol. Wasserstoff	= 0,6880
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>	
1 Vol. Amylen	= 4,9019

Die procentische Zusammensetzung ist dieselbe wie die des *Hydracetyls*.

b) *Durch Chlor.* Amyloxidhydrat wird durch Chlor unter Schwärzung und Salzsäureentwicklung zersetzt. Die Verbindung, welche man nach vollendeter Einwirkung des Chlors erhält, stellt eine braune ölarartige Flüssigkeit dar, schwerer wie Wasser; mit Wasser und einer Auflösung von kohlen-saurem Natron gewaschen verliert sie ihre saure Reaction, sie siedet bei 180° , ist unlöslich im Wasser und alkalischen Lösungen, leicht in Alkohol und Aether; die letzteren Auflösungen bringen anfänglich in salpetersaurem Silberoxid keinen Niederschlag hervor, bei längerem Zusammenstehen bildet sich hingegen Chlorsilber. Die folgende procentische Zusammensetzung dieses Körpers wurde in zwei Analysen gefunden:

Kohlenstoff	44,17	—	44,28
Wasserstoff	6,10	—	6,00
Sauerstoff	11,35	—	11,34
Chlor	38,38	—	38,38
	100,00		100,00

Andere Verbindungen oder Zersetzungsprodukte des Amyloxids sind nicht bekannt.

IX) *Glyceryl*. Symb.: Gl.

6 At. Kohlenstoff	=	458,61
14 At. Wasserstoff	=	87,35
1 At. Glyceryl	=	545,96

Unter dem Namen *Glycerin* kennt man längst das Hydrat eines in der Natur fertig gebildeten, sehr häufig verbreiteten, organischen Oxids, welches in Verbindung mit den mannigfaltigsten Säuren die fetten und trocknenden nicht flüchtigen Oel- und Talgarten bildet.

Mit *Glyceryl*, C_6H_{14} , bezeichnen wir das Radikal dieses Oxids.

Glycerioxyd ist die Verbindung dieses Radikals mit 5 At. Sauerstoff, $C_6H_{14}O_5$; beide sind bis jetzt nur in Verbindung mit Wasser oder Säuren bekannt.

Glycerioxydhydrat, $C_6H_{14}O_5 + aq$, ist der von *Scheele* entdeckte *Oelzucker*, das sog. *Principe doux des huiles*. Die große Verbreitung dieses Körpers ist von *Chevreul* und seine wahre Natur von *Chevreul* und *Pelouze* ins Klare gestellt worden.

Glycerioxydhydrat. Formel: $C_6H_{14}O_5 + aq$. (*Chevreul*, *Pelouze*.)

Vorkommen und Darstellung: Das *Glycerioxydhydrat* ist in den fetten Oelen und Talgarten in Verbindung mit *Oelsäure*, *Talgsäure* und *Margarinsäure* enthalten, und wird daraus abgeschieden, wenn diese letzteren mit Wasser und starken Basen, die sich mit den Säuren verbinden, eine Zeitlang im Sieden erhalten werden. Nach der Zersetzung des talgsauren, ölsauren etc. Alkali's mit Weinsäure oder Schwefelsäure bleibt das *Glycerioxydhydrat* neben einem Kalisalz im Wasser gelöst, während die Säuren abgeschieden werden. Durch Verdampfung der Auflösung und Behandlung des Rückstandes mit kaltem Alkohol scheidet man das *Glycerioxydhydrat*, was sich im Alkohol löst, von dem Kalisalz, was darin unlöslich ist.

Am bequemsten, in größter Menge und sehr rein erhält man diese Verbindung durch Verseifung des Olivenöls mittelst Bleioxyd und wenig Wasser, wo in dem Wasser das *Glycerioxydhydrat* gelöst bleibt, was man von dem aufgenommenen Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffsäure trennt. Durch Behandlung mit Kohle wird es farblos erhalten. Durch Entfernung des Wassers durch Verdampfung, zuletzt im leeren Raume über Schwefelsäure erhält man es rein und wasserfrei.

Eigenschaften: Farbloser oder schwach gelblich gefärbter, geruchloser Syrup, von 1,252 bis 1,27 (*Chevreul*) spec. Gewicht, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, von sehr süßem Geschmack, unlöslich in Aether, mit Wasserdämpfen sich in geringer Menge verflüchtigt; wird durch Hitze zerstört, nicht destillirbar, an der Luft erhitzt brennt es mit leuchtender Flamme; durch Salpetersäure wird es in Klee-säure, durch Manganhyperoxyd und Schwefelsäure in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt; fällt beim Kochen mit schwefelsaurem Kupferoxyd metallisches Kupfer.

Die wässrige Auflösung hält sich unverändert in offenen oder verschlossenen Gefäßen; ist nicht gährungsfähig.

Es verbindet sich mit Schwefelsäurehydrat zu saurem schwefelsaurem Glyceryloxid und geht Verbindungen ein mit Kali und Baryt, löst in der Wärme Bleioxid, alle zerfließlichen Salze, schwefelsaures Kali, -Natron, -Kupferoxid, salpetersaures Silberoxid und -Kali.

Glyceryloxidhydrat wird durch Brom und Chlor zersetzt; das Brom löst sich darin unter Erhitzung auf, beim Erwärmen und Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine schwere öartige Flüssigkeit ab von ätherartigem angenehmem Geruch, welche löslich in Aether und Alkohol ist. Die wässerige Flüssigkeit enthält Bromwasserstoffsäure.

Chlorgas mit Glyceryloxidhydrat in Berührung wird davon unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einem weissen, festen, flockigen Körper, von ätherartigem Geruch und saurem, bitterem, zusammenziehendem Geschmack absorbtirt.

Saures schwefelsaures Glyceryloxid. $2\text{SO}_3, \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{aq.}$

Bildung: Concentrirte Schwefelsäure mit der Hälfte ihres Gewichts Glyceryloxidhydrat in Berührung gebracht, verbindet sich damit unter beträchtlicher Erhitzung ohne Färbung. Dieses saure Salz entsteht ebenfalls beim Behandeln aller Oele und Talgarten mit concentrirter Schwefelsäure. (*Pelouze, Fremy.*)

Darstellung: Eine Auflösung von schwefelsaurem Glyceryloxid-Kalk wird vorsichtig zur Entfernung des Kalks mit verdünnter Kleesäure gefällt.

Eigenschaften: Sehr saure Flüssigkeit, welche Baryt-, Blei- und Kalksalze nicht fällt, die kohlen-sauren Salze unter Aufbrausen zersetzt und bei gelindem Erwärmen oder beim Aufbewahren in Glyceryloxidhydrat und freie Schwefelsäure zersetzt wird.

Das saure schwefelsaure Glyceryloxid giebt mit Basen neutralisirt lösliche Doppelsalze; die Verbindungen mit Kalk und Baryt sind leichtlöslich, kristallisirbar, ihre Auflösungen werden bei Siedhitze leicht zersetzt in schwefelsaure Metalloxyde und Glyceryloxidhydrat.

Schwefelsaurer Glyceryloxid-Kalk.

Formel: $2\text{SO}_3, \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5, \text{CaO}$ (*Pelouze*).

Darstellung: Beim Sättigen einer mit Wasser verdünnten Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Glyceryloxidhydrat, mit kohlen-saurem Kalk erhält man nach dem Entfernen des gebildeten schwefelsauren Kalks und Abdampfen eine syrupähnliche Flüssigkeit, aus der in der Kälte der schwefelsaure Glyceryloxid-Kalk in farblosen prismatischen Nadeln sich absetzt, welche durch neue Kristallisationen gereinigt werden.

Eigenschaften: Farblose Blättchen oder Nadeln, löslich in ihrem halben Gewicht Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether; die wässerige Auflösung besitzt einen bitteren Geschmack. Zwischen $140-150^\circ$ wird er zersetzt unter Ausstofung eines unangenehm riechenden, die Augen reizenden Dampfes und unter Rücklassung eines Gemenges von Kohle mit schwefelsaurem Kalk.

Das schwefelsaure Glycerybleioxid besitzt nach *Pelouze* eine dem Kalksalz ähnliche Zusammensetzung.

Es ist wahrscheinlich, dass das Glyceryloxid in Verbindung mit andern als fetten Säuren in der Natur vorkommt, und diese Verbindungen verdienen aufgesucht zu werden. *Benzoesaures Glyceryloxid* besitzt z. B. die Zusammensetzung des Picrotoxins etc. Mannit und Glyceryloxid sind den Formeln nach Oxide des nemlichen Radikals etc. etc.