

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 beigemischtem 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 Chlorkalium 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 Siedpunkt 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 größern 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.

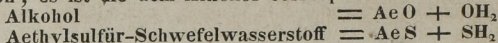
Aethylsulfür - Schwefelwasserstoff, Mercaptan.

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.

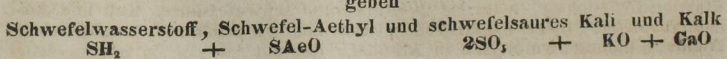
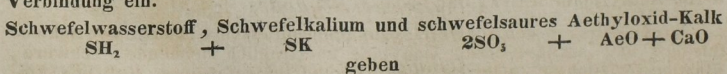
Eigenschaften. Farblose, ätherartige, wasserklare, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringend unangenehm, zwiebelartigem Geruch, siedet bei $36^\circ,2$ (nach Zeise bei $62-63^\circ$), von 0,842 spec. Gewicht bei 15° , von 0,835 bei 21° ; höchst entzündlich mit blauer Flamme verbrennend, mit Weingeist 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, onanthsaures, 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: $2\text{SO}_3, \text{AeO}$.

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.

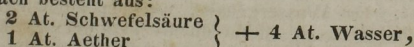
n) In dem Augenblick also, wo Aether frei wird, hindert ihn die gleichfalls freie Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden und damit Alkohol zu bilden. Wenn aber der Aetherdampf durch das unzerlegte wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloxid streicht, so muß in dem Aethergase eine gewisse Quantität 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.

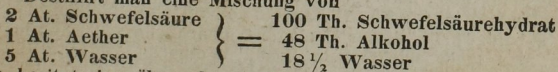
Mit dem Wassergehalte des sauren schwefelsauren Aethyloxids muß die Tension, d. h. die Menge des bei einer bestimmten Temperatur durch Verdunstung gebildeten Wasserdampfes zunehmen. Ein saures schwefelsaures Aethyloxid, was 4 Atome Wasser enthält, muß bei 140° weniger Wasser abgeben, als ein anderes,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

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



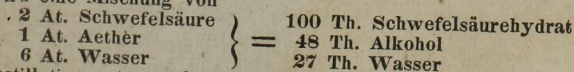
destillirt bei 140° Aether, Wasser und Alkohol über, und zwar enthalten die ersten Portionen auf 100 Aether 19 Wasser. Das specifische Gewicht des Destillats ist 0,758. Es destillirt also weniger Wasser über als dem Verhältniß entspricht, in welchem sich beide zu Alkohol vereinigen (100 Aether auf 22,36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

Destillirt man eine Mischung von



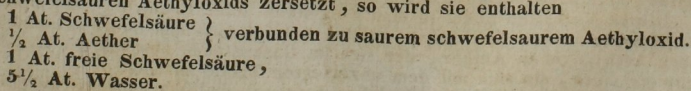
so besitzt das übergende Destillat ein spec. Gewicht von 0,778 und enthält auf 100 Aether 21,43 Wasser.

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.

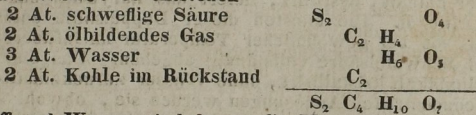
Die Erfahrung lehrt nun, daß, bei Anwendung von einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure auf 5 Th. Weingeist von 90 p. c., die Aetherbildung aufhört, sobald 31 Th. dieses Weingeistes nachgeflossen sind; man bekommt, wenn man mehr nachfließen läßt, Weingeist begleitet von höchst geringen Mengen Aether.

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 Kohlensäuregas 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 muß. Durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure im Ueberfluß auf Essigsäure entsteht Ameisensäure und schweflige Säure, und durch die Zersetzung der Ameisensäure durch überschüssige Schwefelsäure Kohlenoxidgas.

Es ist wahrscheinlich, daß sich bei dieser Zersetzung die Elemente der Schwefelsäure und des Aethers zu Aethion- oder Isäthionsäure ordnen und daß 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 Rückstand 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, daß 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 Baryhydrat 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 siedendheifse Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäurehydrat und Weingeist von 85 p. c. mit Kalkmilch, kohlen saurem Baryt oder Bleioxid gesättigt, wobei ein lösliches Doppelsalz von schwefelsaurem Aethyloxid mit Baryt, Kalk oder Bleioxid entsteht. Wird eins dieser Salze vermittelst kohlen saurem 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 chlores sauren 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*: Grofse, 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

1 At. saures phosphorsaures Aethyloxid = 1585,38

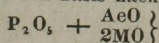
Wenn man das Hydrat der Phosphorsäure mit Alkohol mischt, so entsteht eine starke Erhitzung; von den drei Atomen Hydratwasser, was diese Säure enthält, wird 1 At. abgeschieden und ersetzt durch Aethyloxid, es entsteht ein sauer reagirendes Salz mit 3 Atomen Base, analog den gewöhnlichen phosphorsauren 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: $As_2 O_5, 2 AeO, H_2 O$. Die Formel seiner Verbindung mit Metalloxiden: $As_2 O_5, 2 AeO, MO$. 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 salpetrigsäures 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.

Salpetrigsäures Aethyloxid, Salpeteräther. Formel: $N_2 O_3, AeO$.

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 salpetrigsäure 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 salpetrigsäures 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, salpétrigsauren 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 wässrigeren 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 weißen 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.

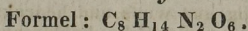
Oxalsaures Aethyloxid-Kali. — *Darstellung:* Man löst 1 Vol. Oxaläther in 2 Vol. Alkohol, nimmt von dieser Mischung eine Probe von bekanntem Gewicht oder Volum und sättigt sie vorsichtig mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, bis schwach alkalische Reaction bemerkbar ist; man bestimmt das Gewicht 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 kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man dieses Doppelsalz beim Abdampfen in gewöhnlicher Temperatur oder im luftleeren Raume; es ist im Wasser äusserst löslich, schwierig kristallisierbar. Durch Zerlegung dieses Salzes mit schwefelsauren Salzen lassen sich andere Doppelsalze ähnlicher Art hervorbringen.

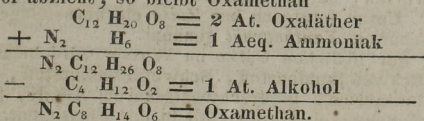
Oxalsaures Aethyloxid und Ammoniak.

Oxamethan. Oxalsaures Aethyloxid-Oxamid. (Berz.)

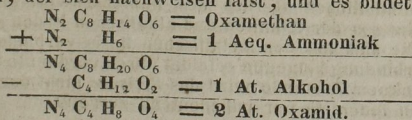


Aetheroxamid (Mitscherlich). *Darstellung:* Man löst Oxaläther in Alkohol und setzt nach und nach in kleinen Portionen soviel mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol hinzu, bis ein weisses Pulver anfängt sich abzuscheiden. Nach einigen Stunden filtrirt man die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und 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

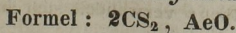


Wird das Oxamethan aufs neue mit überschüssigem Ammoniak zusammengebracht, so wiederholt sich diese Zersetzung, es wird aufs neue Alkohol abgeschieden, der sich nachweisen läßt, und es bildet sich Oxamid.



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.



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 Abschlufs 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 Abschlufs 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 bittern, 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 cyanursäures 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, cyanursäures und cyansäures 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 freierwerden Aether vereinigt. *Eigenschaften:* Farblose, ölartige 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: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2.$

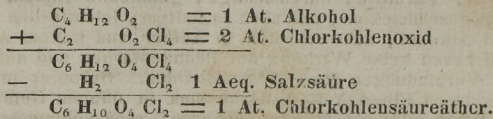
Beim Zusammenbringen von Chlorkohlenoxid mit Alkohol entsteht eine eigenthümliche, ätherartige Flüssigkeit, welche von *Dumas* entdeckt und Chlorkohlensäureäther benannt worden ist. Ob diese Verbindung Aethyl

oder Aethyloxid enthält, ist in so fern ungewiss, als es nicht gelingt, eine andere Aethylverbindung, Alkohol z. B., durch seine Zersetzung daraus darzustellen.

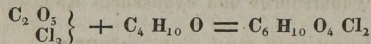
Darstellung. Wasserfreier Alkohol wird mit Chlorkohlenoxid gesättigt, wobei er sich erwärmt und in zwei Schichten theilt, wovon die untere die neue Verbindung ist; die obere enthält Wasser, Alkohol und Salzsäure. Durch Stehenlassen über Bleioxid und Chlorcalcium und Rectification wird sie vom Wasser 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.

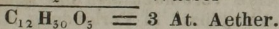
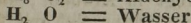
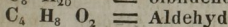
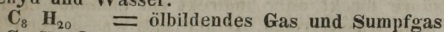


Berzelius hält ihn für eine Zusammensetzung von Kohlensäureäther $C_6 H_{10} O_3$ mit Chlorkohlenoxid, $CO Cl_2$.

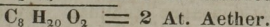
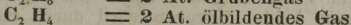
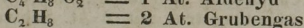
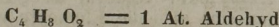
Urethan. Formel: $C_6 H_{14} O_4 N_2$. Entdeckt von **Dumas**. Zersetzungsprodukt der vorhergehenden Verbindung mit Ammoniak. **Darstellung:** Man löst den Chlorkohlensäureäther in wässrigem Ammoniak, wobei augenblicklich und unter Wärmeentwicklung eine gegenseitige Einwirkung erfolgt. Man verdampft 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 $C_6 H_{10} O_4$, $N_2 H_4$. 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 ($N_2 H_4$), was die Stelle des Chlors einnimmt. Kann als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäureäther und 1 At. Harnstoff $2C_5 H_{10} O_5$, $C_2 N_4 H_8 O_2$, wovon sein Name *Urea ether* abgeleitet ist, betrachtet werden. Besitzt ferner die Zusammensetzung des wasserfreien milchsäuren 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, dafs 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.



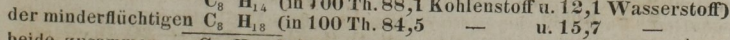
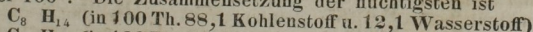
Nach dieser Entwicklung müssen die beiden Kohlenwasserstoffgase sich dem Volumen nach verhalten wie 3 : 2. Zwei Atome Aether können sich ferner zerlegen in 1 Atom Aldehyd, 2 At. ölbildendes Gas und 2 Atome Grubengas.



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 dafs 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.

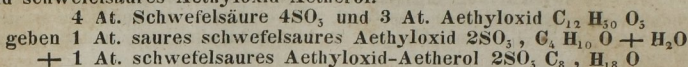
Bei der Darstellung des Aethers aus Schwefelsäure und Weingeist, wenn der rohe Aether in gröfseren Quantitäten mit Kalkmilch rectificirt wird, bleibt in dem Destilliergefafs auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein ölarziger Körper zurück, längst bekannt unter dem Namen *Weinöl*. Höchst wahrscheinlich 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, weifs 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.*). Atomenverhältniſſe wie 16 : 30.

Schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol. Formel: $2\text{SO}_3, \text{C}_8 \text{H}_{18} \text{O}$.

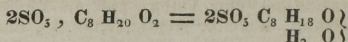
Synonyme: *Aetherschwefelsaures Aetherol*, *Schwefelsäurehaltiges Weinöl*. Die Natur und Zusammensetzung dieses lange bekannten Körpers wurde zuerst von *Serullas* ins Klare gebracht.

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.

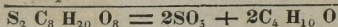
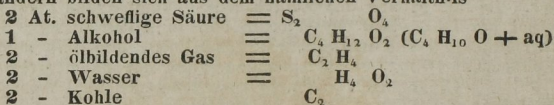


Von zwei Atomen Aether trennen sich also die Elemente von 1 At. Wasser, welches letztere in Verbindung tritt mit 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Aether. Neben diesen beiden Körpern wird durch eine andere Zersetzungsweise Aethion- und Isäthionsäure gebildet. Vermischt man die Flüssigkeit mit Wasser, so 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,

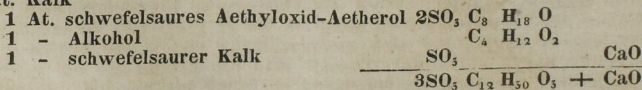


in der andern bilden sich aus dem nämlichen Verhältniſſe



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, ölarartige 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, ölarziger 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, ölarartige 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 wässerigen

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 Aethyloxydoppelsalze 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 absorbirt 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.

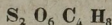
	$S_2 O_6 + C_4 H_{10} O$	saures schwefelsaures Aethyloxid
minus 1 At. Wasser	$H_2 O$	
gibt	$S_2 O_6 \quad C_4 H_8$	die Elemente der von <i>Regnault</i> entdeckten Verbindung.

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.

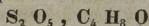
Unter allen Umständen enthält eine Mischung von Aether oder Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure saures schwefelsaures Aethyloxid und einen durch die gegenseitige Zersetzung von Schwefelsäure mit einem Kohlenwasserstoff entstandenen neuen Körper, der mit Wasser zusammengebracht Isäthionsäure liefert. 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.

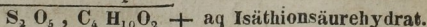
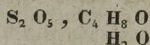
Die von *Regnault* entdeckte Verbindung enthält die Elemente von 2 At. Schwefelsäure und einem dem ölbildenden Gas gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoff,



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, ölartige 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 absorbt 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 kohlen saurem 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 schwefeliger 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 chlorsauren 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 Aethyloxiddoppelsalze 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

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 *ameisensaures 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