

entstehen Oxidationsprodukte des Aldehyds, nämlich *Aldehydsäure* und *Essigsäure*, so wie ferner Oxidationsprodukte der letzteren, nemlich *Ameisensäure* und *Kohlensäure*; bei der Einwirkung von Salpetersäure wird ferner *Oxalsäure* gebildet, die im Rückstand bleibt. Essigsäure und Ameisensäure verbinden sich aber leicht mit Aethyloxid, woher es kommt, daß *essigsäures* und *ameisensäures Aethyloxid* stets diese Oxidationsprodukte begleiten. Bei Anwendung von Salpetersäure erzeugt sich hierbei noch ausserdem *salpetrigsaures Aethyloxid*.

Bei Berührung von Alkohol mit Platinschwamm oder Platinschwarz wird bei Gegenwart von Sauerstoff noch ein anderer Körper, das *Acetal*, gebildet, was als eine Verbindung von Aldehyd mit Aethyloxid betrachtet werden muß.

V) *Acetyl*. Formel:  $C_4 H_6$ .

4 At. Kohlenstoff = 305,750

6 At. Wasserstoff = 37,439

---

1 At. Acetyl = 344,189

§. 101. Durch die Hinwegnahme von Wasserstoff entsteht aus dem *Aethyl* ein neues Radikal, was man *Acetyl* genannt hat. Man betrachtet den *Aldehyd* als das *Hydrat* der ersten Oxidationsstufe des Acetyls, wonach ihm der Name *Acetyloxidhydrat* zukommt. Dieser Körper besitzt nicht, wie der Aether, basische Eigenschaften; sondern in seiner Fähigkeit, mit Ammoniak eine kristallisirbare Verbindung zu bilden, ist sein Charakter als ein *säurebildendes Oxid* hinlänglich ausgedrückt. Dieses Oxid absorbirt aus der Luft mit großer Schnelligkeit Sauerstoffgas, und verwandelt sich in *Essigsäurehydrat*. Bei Behandlung seiner wässerigen Lösung mit Silberoxid entsteht eine andere Säure, welche weniger Sauerstoff als die Essigsäure enthält; man nennt sie *Aldehydsäure* oder *acetylige Säure*. Die Verbindungen des Acetyls sind:

Acetyl	$C_4 H_6$	
Acetyloxid	$C_4 H_6 O$	unbekannt.
Acetyloxidhydrat	$C_4 H_6 O + H_2 O$	Aldehyd.
Acetylige Säure	$C_4 H_6 O_2 + H_2 O$	Aldehydsäure.
Acetylsäure	$C_4 H_6 O_3 + H_2 O$	Essigsäure.

*Acetyloxidhydrat*. *Aldehyd*. Formel:  $C_4 H_6 O + aq$ .

4 At. Kohlenstoff = 305,750

8 At. Wasserstoff = 49,918

2 At. Sauerstoff = 200,000

---

1 At. Acetyloxidhydrat = 555,668

*Bildung*. Beim Durchtreiben von Aether und Alkoholdämpfen durch schwach glühende Röhren, bei Behandlung von schwachem Weingeist mit Chlor und unter den oben angeführten Verhältnissen.

*Döbereiner* entdeckte, daß bei der Destillation von concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol und Manganhyperoxid ein Destillat erhalten

werde, welches, mit Kali zusammengebracht und erwärmt, sich braun färbt und bei Zusatz von Säuren einen braunrothen, harzähnlichen Körper fallen läßt. Der Körper, welcher zu dieser Erscheinung Veranlassung gab, wurde zuerst von J. L. dargestellt.

§. 102. *Darstellung.* 2 Th. Acetyloxid-Ammoniak (Aldehydammoniak) werden in 2 Theilen Wasser gelöst, mit einem wohl abgekühlten Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser in einer tubulirten Retorte übergossen und, nach Anfügung eines mit Eis umgebenen Kühlapparates, der Destillation im Wasserbade unterworfen. Das Destillat wird zweimal über sein gleiches Volumen Chlorcalcium, im Wasserbade bei einer 25—30° nicht übersteigenden Temperatur, rectificirt, um es von beigemischtem Wasser zu befreien.

§. 103. *Eigenschaften.* Wasserhelle, farblose, das Licht wenig brechende, Flüssigkeit, von eigenthümlich ätherartigem, erstickendem Geruch; siedet bei 21,8 C.; sp. Gew. bei 18° C. = 0,79. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol, wird von dem Wasser durch Sättigung mit Chlorcalcium, nicht auf diese Weise vom Weingeist abgetrennt; ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; leicht entzündlich, brennt mit weißer, blasser Flamme. In Berührung mit Sauerstoffgas verwandelt er sich, unter Absorption desselben, in *Essigsäurehydrat*; löst Phosphor, Schwefel und Iod auf; wird durch Chlor und Brom, unter Bildung von Chlor- und Brom-Wasserstoffsäure und chlor- und brom-haltiger, ölartiger Produkte zerlegt. Bei Berührung mit wässrigem Chlor geht er in *Essigsäure* über, dasselbe geschieht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit Schwefelsäurehydrat vermischt verdickt er sich, wird zuerst braun, später scheidet sich ein schwarzes kohleartiges Gerinnsel ab; erhitzt man seine wässrige Lösung mit Kalihydrat, so wird die Mischung bald braun, und nach einiger Zeit scheidet sich auf seiner Oberfläche ein hellbrauner Körper ab, der sich wie Harz in lange Fäden ziehen läßt. Mit Silberoxid und Wasser schwach erwärmt, wird das Metalloxid ohne Gasentwicklung zu Metall reducirt, was das Gefäß mit einem spiegelnden Ueberzug bekleidet. Die Flüssigkeit enthält *aldehydsaures Silberoxid*. Eine aldehydhaltige Flüssigkeit, der man etwas ätzendes Ammoniak und so viel neutrales salpetersaures Silberoxid zusetzt, daß alle alkalische Reaction verschwindet, verhält sich in der Wärme auf die nämliche Art, und die hierbei ohne Gasentwicklung vorgehende Reduction des Silbers ist, neben dem Verhalten des Kalihydrats, ein einfaches und sicheres Mittel, die Gegenwart des Aldehyds nachzuweisen. Der Aldehyd verwandelt sich von selbst beim Aufbewahren in zwei mit ihm und untereinander gleich zusammengesetzte Körper, wovon der eine bei gewöhnlicher Temperatur *fest (Metaldehyd)*, der andere *flüssig (Elaldehyd)* ist.

*Verbindungen des Acetyloxids (Aldehyds).*

§. 104. Von diesen Verbindungen können nur *zwei* direct dargestellt werden; die eine ist seine *Ammoniakverbindung*, die andere enthält *Acetyloxid* und *Kali*; eine dritte, das von *Döbereiner* entdeckte *Acetal*, entsteht gleichzeitig, neben Aldehyd und Essigsäure, bei Berührung von Alkoholdämpfen mit Platinschwarz, bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoffgas.

*Acetyloxid-Ammoniumoxid. Aldehyd-Ammoniak.*

Formel:  $C_4 H_6 O, N_2 H_6, H_2 O.$

1 At. Acetyloxidhydrat = 555,668

1 Aeq. Ammoniak = 214,474

---

1 At. Aldehydammoniak = 770,142

*Döbereiner* beobachtete, dafs beim Sättigen von rohem Acetal mit Ammoniakgas eine weisse kristallinische Substanz gebildet werde, in welcher *J. L.* die Gegenwart von *Aldehyd* nachwies.

§. 105. *Darstellung.* 6 Schwefelsäure werden mit 4 Wasser und 4 Weingeist (von 80 p. c.) vermischt und, nach Zusatz von 6 Th. feingepulvertem Manganhyperoxid, der Destillation bei gelinder Wärme unterworfen. Die Retorte mufs das Dreifache der Mischung fassen können und mit einem, mit Eis oder Wasser von 0° umgebenen, Kühlapparat luftdicht verbunden seyn. Sobald kein Schäumen mehr in der Retorte bemerkbar ist, wird das Destillat, welches 6 Th. beträgt, mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium rectificirt. Das, 3 Th. betragende, Rectifikat destillirt man zum zweitenmal über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium. Man erhält auf diese Art 1½ Th. einer Flüssigkeit, welche zum grossen Theil aus Aldehyd besteht, dem Weingeist, etwas Wasser, ferner Essig- und Ameisensäureäther beigemischt sind. Man vermischt diese 1½ Th. mit ihrem gleichen Volum Aether und sättigt diese Mischung mit trockenem Ammoniakgas, wo sich die Ammoniakverbindung abscheidet, welche durch Waschen mit Aether nach dem Trocknen an der Luft vollkommen rein ist.

§. 106. *Eigensch.* Farblose, durchsichtige, glänzende, spitze rhombische Kristalle von starkem Lichtbrechungsvermögen, leicht pulverisirbar, riechen nach Terpentin, schmelzen zwischen 70 und 80° und destilliren bei 100° unverändert über. Geschieht die Destillation bei Luftzutritt, so bleibt ein brauner harziger Rückstand; die Verbindung ist entzündlich und verbrennt mit gelber Flamme. Die Kristalle bräunen sich an der Luft und in hermetisch verschlossenen Gefäfsen und nehmen einen Geruch nach verbrannten Federn an; sie lassen sich am längsten unter einer Schicht von reinem Aether unverändert aufbewahren, doch halten sie sich auf die Dauer auch in diesem Zustande nicht. Sie lösen sich im Wasser in jedem Verhältnifs, die Auflösung reagirt alkalisch. In der Wärme lösen sie sich in Alkohol leichter, wie in der Kälte; sie lösen

sich in Acetal und Essigäther. In Aether sind die Kristalle wenig löslich; setzt man zu einer gesättigten Auflösung derselben in Alkohol, Essigäther oder Acetal, ein gleiches Volumen Aether, so scheidet sich der aufgelöste Theil langsam, in sehr großen und deutlichen Kristallen, ab. Eine concentrirte Lösung von Aldehydammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxid einen leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslichen Niederschlag, welcher Salpetersäure, Silberoxid, Ammoniak und Aldehyd enthält; beim Erwärmen mit Wasser zerlegt es sich unter Reduction von Metall und unter Entwicklung von Aldehyd. Nach seiner Formel enthält diese Verbindung gleiche Aequivalente Ammoniak und Aldehyd, oder 1 At. Acetyloxid, 1 At. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak.

### Acetal.

#### Verbindung des Acetyloxidhydrats mit Aether.

Formel:  $C_4H_6O$ ,  $AeO$ ,  $H_2O$ . Empyrische Formel:  $C_8H_{18}O_3$ .

1 At. Acetyloxidhydrat	=	555,668
1 At. Aether	=	468,146
<hr/>		
1 At. Acetal	=	1023,814

Von *Döbereiner* entdeckt und unter dem Namen *Sauerstoffäther* beschrieben. *Bildung*: Bei der Berührung von Alkoholdämpfen mit Platinschwarz bei Gegenwart von Sauerstoffgas. *Darstellung*: In einer hohen Flasche, mit weiter Oeffnung, deren Boden mit Weingeist etwa 1 Zoll hoch bedeckt ist, hängt man 3 bis 4 Uhrgläser über der Oberfläche der Flüssigkeit auf; man bringt in diese Uhrgläser eine 2 Linien dicke Lage Platinschwarz, was man mit Wasser befeuchtet hat, und läßt die Flasche lose bedeckt an einem warmen Orte mehrere Wochen stehen. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit sehr sauer geworden, sie enthält Acetal, Essigsäure, Aldehyd und etwas Essigäther; man neutralisirt sie mit Kreide, unterwirft sie der Destillation und bringt das Destillat mit stets zu erneuerndem trockenem Chlorcalcium zusammen, wo Alkohol und Wasser an das Chlorcalcium treten, während Acetal, Aldehyd und Essigäther in Gestalt einer ätherartigen Schicht abgeschieden werden. Man nimmt sie ab, sobald das Chlorcalcium nicht mehr befeuchtet wird, und rectificirt zum zweitenmal in einer tubulirten Retorte, in deren Tubulus ein Thermometer befestigt ist. Sobald der Siedpunkt der destillirenden Flüssigkeit auf  $94^\circ$  gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fängt das Uebergehende für sich auf, es ist reines Acetal.

*Eigenschaften*: Farblose, dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit, von eigenthümlichem, den Ungarweinen ähnlichen Geruch, siedet bei  $95^\circ,2$ , ihr spec. Gewicht ist 0,823 bei  $20^\circ$ , löst sich in 6—7 Th. Wasser, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol. Läßt sich mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat mischen, ohne sich selbst bei dem Erhitzen zu bräunen, diese Mischung absorbirt aber bei Luftzutritt Sauerstoffgas und wird tief dunkelbraun, es entsteht hierbei Aldehydharz. Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird es braun, schwarz und dick. Seiner empirischen Formel nach liefse sich das Acetal als eine Verbindung von 3 At. Aethyloxid mit 1 At. Essigsäure betrachten  $3(C_4H_6O) + C_4H_6O_3 = C_{16}H_{36}O_6 = 2C_8H_{18}O_3$ , allein sein Verhalten gegen Alkalien und Schwefelsäure scheint die Gegenwart von Aldehyd unverkennbar darin darzuthun.

*Aldehyd und Alkalimetalle.*

Wenn man in Aldehyd Kalium bringt, so wird durch die entstehende Erwärmung der Aldehyd ins Sieden gebracht; ein Theil zerlegt sich in Wasserstoffgas, was frei wird, und in eine feste alkalihaltige Verbindung, welche nach dem Austrocknen zurückbleibt; sie ist löslich in Wasser mit alkalischer Reaction, reducirt beim Erwärmen Silbersalze und wird durch Säuren zersetzt, ohne dafs man ein Freiwerden von Aldehyd beobachtet.

*Aldehyd und Alkalien.**Aldehydharz.*

*Produkt der Zersetzung des wässerigen Aldehyds mit kaustischen Alkalien.* — Entsteht ebenfalls beim Aussetzen einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol an die Luft; bei der Einwirkung der Elektrizität auf kalihaltigen Alkohol. Die Zersetzung, welche der Aldehyd bei der Bildung dieses Körpers erleidet, ist noch unerforscht; man weifs nur, dafs es nicht das einzige Zersetzungsprodukt ist. Erwärmt man Kalkhydrat oder Kalihydrat mit einem Gemisch von 4 Th. Wasser und 1 Th. Aldehyd in einem Destillirapparate, so geht eine in hohem Grade durchdringend geistig riechende, die Augen heftig schmerzende, brennbare Flüssigkeit über, welche mit Wasser mischbar ist. Auf der alkalischen Flüssigkeit in der Retorte schwimmt eine weiche, gelbe oder gelbbraune Masse, welche leichtlöslich in Alkohol und verdünnter Kalilauge ist, und daraus, nach dem Abdampfen oder nach Sättigung mit einer Säure, wieder erhalten werden kann. Es scheint bei Luftzutritt eine fortschreitende Veränderung zu erfahren; wird es trocken und in Pulverform auf 100° erwärmt, so bemerkt man stets einen seifenartigen, widrigen Geruch, und zuweilen ist es der Fall, dafs es sich von selbst entzündet.

*Elaldehyd.*

*Ein Produkt der Umsetzung der Elemente des Aldehyds.* — Entdeckt von Fehling. — Läßt man reinen, wasserfreien Aldehyd bei einer Temperatur von 0° eine Zeitlang stehen, so verliert es nach und nach seine Mischbarkeit mit Wasser und verwandelt sich in lange, durchsichtige, eisartige Nadeln, welche eine zusammenhängende Masse bilden. Bei +2° verwandeln sie sich in eine durchsichtige Flüssigkeit, welche ätherartig und leichter als Wasser ist, von ähnlichem, wiewohl schwächerem, Geruch wie Aldehyd; sie siedet bei 94°, der Dampf ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Mit Kalihydrat erwärmt wird es nicht braun und besitzt keine Wirkung auf Silberoxid; es vereinigt sich nicht mit Ammoniak, durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte braun gefärbt, in der Wärme geschwärzt. Besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie Aldehyd dem Gewichte, aber eine sehr verschiedene dem Volumen seiner Elemente nach.

1 Vol. Aldehyddampf enthält

1 Vol. Kohlenstoff

2 - Wasserstoff

1/2 - Sauerstoff

1 Vol. Elaldehyddampf enthält

3 Vol. Kohlenstoff

6 - Wasserstoff

1 1/2 - Sauerstoff.

Die Elemente von 3 Vol. Aldehyddampf haben sich mithin bei seiner Bildung auf 1 Vol. verdichtet.

*Metaldehyd.*

*Produkt der Umsetzung der Elemente des Aldehyds.* — Entdeckt von J. L. — Ueberläßt man reinen Aldehyd in einem verschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so sieht man lange feine Nadeln oder weisse, durchsichtige, farblose Säulen darin entstehen, die bis zu einem gewissen Zeitpunkte an Größe zunehmen. Die Bildung dieser Kristalle scheint befördert zu werden, wenn Materien mit unebner Ober-

näche, Stücke von Chlorcalcium in dem Aldehyd liegen. Zuweilen sieht man diese Kristalle nach längerer Zeit in der Flüssigkeit wieder verschwinden, ohne dafs man im Stande ist, sie in Auflösung nachzuweisen. Das Elaldehyd kristallisirt in 4seitigen harten Prismen, welche sich leicht zu Pulver zerreiben lassen und bei  $120^{\circ}$  verdampfen, ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf verdichtet sich in der Luft zu feinen, schneeähnlichen, leichten Flocken. Sie sind in Wasser unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und daraus kristallisirbar. Die Zusammensetzung derselben ist die nemliche, wie die des Aldehyds (*Fehling*). Die Bestimmung des Volumenverhältnisses seiner Elemente wird auch bei diesem Körper eine wesentlich von der des Aldehyds verschiedene Constitution feststellen.

Der grofsen Neigung wegen, welche der Aldehyd besitzt, sich in Körper von andern Eigenschaften umzuwandeln, ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, dafs durch seine Zersetzung mit Chlor manichfaltige und neue Produkte entstehen, die mit denen, welche aus Alkohol direct gebildet werden, wenig Aehnlichkeit besitzen. Versuche, die man anstellte, aus Aldehyd und Chlor Chloral zu erzeugen, lieferten zuweilen eine chlorhaltige Flüssigkeit, die mit Schwefelsäure in Berührung fest und weifs wurde und den Geruch des unlöslichen Chlorals besafs, allein in andern bekam man von Chloral in ihrem Verhalten verschiedene Materien. Die eigenthümliche Umsetzung aber, die das Chloral für sich, ohne Zutritt einer andern Materie erleidet, nähert sein chemisches Verhalten zu sehr dem des Aldehyds, als dafs man an einem Zusammenhange in der Constitution beider zweifeln könnte.

#### *Acetylige Säure. Aldehydsäure.*

Formel der wasserhaltigen Säure:  $C_4H_6O_2 + aq.$

Mit diesen Namen hat man die Säure bezeichnet, welche bei Erwärmung von wässerigem Aldehyd mit Silberoxid entsteht, und welche, mit Silberoxid verbunden, in der wässerigen Flüssigkeit bleibt. Leitet man durch die Auflösung dieses Salzes Schwefelwasserstoffsäure, so wird das Silber als Schwefelsilber abgeschieden, und man erhält die Säure rein, wiewohl mit vielem Wasser verdünnt. Sie röthet in diesem Zustande das Lackmuspapier und besitzt einen sauren stechenden Geschmack; neutralisirt die Alkalien und Metalloxide, allein es gelingt nicht, ihre Salze im Zustande der Reinheit darzustellen; beim Abdampfen der Salze mit alkalischen Basen in der Wärme färbt sich ihre Auflösung dunkelbraun, indem sich die Säure in Essigsäure und in einen dem Aldehydharz ähnlichen Körper zersetzt. Unter der Luftpumpe abgedampft erhält man sie von gelber Farbe; ihre charakteristische Eigenschaft ist, mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte, unter Entwicklung eines die Augen stark angreifenden Geruches, geschwärzt zu werden. Wird eine Auflösung von aldehydsaurem Baryt mit salpetersaurem Silber- oder Quecksilber-Oxid vermischt und erwärmt, so scheidet sich metallisches Silber oder Quecksilber ab, ohne dafs ein Aufbrausen bemerkbar ist, und man findet alsdann reinen essigsuren Baryt in der Auflösung. Ueber die Zusammensetzung dieser Säure läfst das folgende Verhalten keinen Zweifel zu.

Aldehyd giebt, mit Silberoxid erwärmt, ein lösliches Silbersalz, unter Reduction von einem Theil des Silberoxids; ohne sich einem Irrthum auszusetzen, kann man voraussetzen, dafs das hier entstehende Salz ein Atom Silberoxid enthält. Wird die Auflösung dieses Silbersalzes mit soviel Barytwasser vermischt, dafs das Silberoxid vollständig gefällt wird, und erhitzt man dieses Silberoxid in der Auflösung, welche das neu entstandene Barytsalz enthält, so wird es vollständig reducirt, und es entsteht neutraler essigsaurer Baryt. In dem letzteren verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3; aber 1 At. von diesen drei Atomen Sauerstoff war mit Silberoxid, in dem aldehydsauren Salze, vereinigt und von diesem, bei dem Uebergange der Aldehydsäure in Essig-

säure, abgegeben worden. Die Formel  $C_4H_6O_3$ , drückt die Zusammensetzung der Essigsäure in ihren trocknen Salzen aus, und demzufolge mufs die Aldehydsäure durch  $C_4H_6O_2$  dargestellt werden.

Die Aldehydsäure scheint ein Gemengtheil der sog. Lampensäure zu seyn, welche von *Davy* und *Faraday* zuerst beobachtet, von *Daniell* und *O'Connell* näher, wiewohl sehr unvollkommen, untersucht worden ist. Befestigt man nahe über dem Döchte einer Lampe, welche Alkohol oder Aether enthält, einen spiralförmig gewundenen Platindrath von gewisser Feinheit, und erhitzt denselben bis zum Glühen, so fährt der Drath in dem verdunstenden Alkohol oder Aetherdampf, der stets mit einer gewissen Menge Luft sich mischt, zu glühen fort. Man bemerkt, wenn man das Gesicht über diese Glühlampe hält, einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, welcher von einer Materie herrührt, die die Augen schmerzt und zu heftigen Thränen reizt. Wird über dieser Vorrichtung ein Verdichtungsapparat angebracht (ein Helm z. B. mit Ableitungsröhre), so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche ein Gemenge von mehreren Säuren enthält, zu denen namentlich Ameisensäure gehört (*O'Connell*). Die Salze mit alkalischer Basis, welche von *Daniell* mittelst dieser Säure dargestellt wurden, besaßen sehr nahe die Zusammensetzung der essigsäuren, unterschieden sich aber wesentlich davon durch ihr Verhalten gegen Silber und Quecksilbersalze, deren Auflösungen, damit erwärmt, die Metalle regulinisch niederfallen liefsen unter Entwicklung von Kohlensäuregas. Ein Theil des schweren Metalloxyds blieb in der Auflösung als essigsäures Salz zurück. Dieses Verhalten veranlafste *O'Connell*, diese Säure für ein Gemenge von Essigsäure mit Ameisensäure zu erklären. Allein die Auflösungen der alkalischen Salze dieser Säure werden beim Abdampfen dunkelbraun, und die Säure selbst wird, mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, dunkelbraun und dick, beim Erhitzen schwarz; dies sind Eigenschaften, welche weder der Essigsäure noch der Ameisensäure angehören, sondern mit denen der Aldehydsäure übereinstimmen; auch besitzen wohl beide Säuren einen stechenden Geruch, allein sie haben keine Wirkung auf die Augen. *Daniell* hielt die Lampensäure für Essigsäure in Verbindung mit einem harzartigen Körper. Eine nähere Untersuchung der aus Aldehyd und Silberoxyd direct gebildeten Aldehydsäure mufs über ihre Identität mit der Lampensäure entscheiden.

Läfst man gewöhnlichen Salpeteräther, welcher ein Gemenge von Aldehyd mit salpetrigsaurem Aethyloxid ist, in der Lampe ohne Flamme auf eine ähnliche Weise verbrennen, so setzt sich am Platindrath eine hellgelbe, harzähnliche, stickstoffhaltige Materie ab, die in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löslich ist. Die wässerige Auflösung schmeckt bitter, röthet Curcuma und riecht nach Ammoniak, sie reducirt Silber- und Quecksilbersalze.

### Acetylsäure. Essigsäure. Symb. $\bar{A}$ .

Formel der wasserhaltigen Säure:  $C_4H_6O_3 + aq$ .

4 At. Kohlenstoff	=	305,750
6 At. Wasserstoff	=	37,439
3 At. Sauerstoff	=	300,000
<hr/>		
1 At. wasserfreie Säure	=	643,189
1 At. Wasser	=	112,480
<hr/>		
1 At. Essigsäurehydrat	=	755,669

Der rohe Essig ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Die Alchemisten kannten den *Kupferspiritus*. *Stahl* und *Westendorf* lehrten eine reinere und stärkere Essigsäure, durch Zersetzung essigsaurer Salze vermittelst Schwefelsäure, gewinnen; *Löwitz* in Petersburg stellte 1793 zuerst das *Essigsäurehydrat* dar. Aus Wein, Bier und allen der geistigen Gährung fähigen Flüssigkeiten wurde schon in den frühesten Zeiten Essig bereitet; ein Auszug von gemalztem Getreide sowie zuckerige Flüssigkei-

ten liefern ebenfalls Essig. In diesen letzteren Fällen geht die Bildung des Weingeistes (d. h. die geistige Gährung) der weiteren Verwandlung in Essig voraus. Man beobachtete sehr frühzeitig, dafs hierbei die Temperatur der in Essig übergehenden geistigen Flüssigkeit und mit dem Weingeistgehalt derselben der Säuregehalt des Essigs zunahm, und dafs keine Essigbildung statt fand, wenn alle Luft abgeschlossen wurde. Da aber in den gegohrnen Flüssigkeiten, welche den gewöhnlichen Essig liefern, noch andere Materien enthalten sind, die sich bei Gegenwart von Luft ebenfalls verändern, und die Produkte dieser secundären Veränderung gleichzeitig mit denen, welche der Weingeist liefert, auftraten, so machte dieses eine wissenschaftliche Erklärung des wahren Vorgangs unmöglich. Man verglich den Essigbildungsprocefs mit der Gährung des Traubensaftes, mit welchem aber die Umwandlung des Weines in Essig nichts gemein hat, als dafs sie bei Luftzutritt vor sich geht, ohne dafs man sonst etwas hinzubringt. Daher die Bezeichnung *Essiggährung* von dieser Zeit her. Diese Ansichten erhielten eine bestimmtere Richtung durch die merkwürdige Entdeckung von *J. Davy*, welcher gefunden hatte, dafs Platinschwarz in Berührung mit Alkohol, indem er glühend wurde, zur Bildung von Essigsäure Veranlassung gab, und wurde diese Beobachtung in der Hand von *Döbereiner* der Schlüssel zur theoretischen Entwicklung der Verwandlung von Alkohol in Essigsäure. Er zeigte, dafs der Alkohol hierbei Sauerstoff aufnimmt, dafs sich neben Wasser und Essigsäure keine Kohlensäure bildet; aus dem Volumen des von einer gewogenen Quantität Alkohols aufgenommenen Sauerstoffgases bewies er, dafs zu 1 At. Alkohol 4 At. Sauerstoff treten, woraus sich nach der bekannten Zusammensetzung der Essigsäure der Schlufs ergab, dafs sich hierbei 1 At. Essigsäure und 3 At. Wasser bilden müssen,  $C_4H_{12}O_2 + 4O = C_4H_6O_3 + 3H_2O$ . Die Art, auf welche die 4 Atome Sauerstoff verwendet werden, ist S. 733 auseinandergesetzt. Die Essigbildung auf gewöhnlichem Wege bedarf in Beziehung auf die dabei nothwendige Mitwirkung fremder organischer Materien noch einiger Aufklärung, die sich, wie ausdrücklich hervorgehoben werden mufs, lediglich auf die vortheilhafte Weise erstreckt, wie sie dazu beitragen, um die Absorption des Sauerstoffs durch den Alkohol einzuleiten und zu begünstigen. Der chemische Procefs selbst ist eine Verbrennung in niederer Temperatur, die man bekanntlich, insofern sie organische Materien erfährt, Verwesung nennt.

Reiner oder mit Wasser verdünnter Alkohol säuert sich nemlich an der Luft nicht. In Wein oder Bier oder gegohrnen Flüssigkeiten, welche neben dem Alkohol noch fremde org. Materien enthalten, verschwindet bei Zutritt der Luft in einer angemessenen Temperatur der Alkohol und an seiner Stelle findet sich Essigsäure. Die nemliche Verwandlung erleidet der Alkohol, wenn ihm im verdünnten Zustande gewisse organische Materien, Malzextrakt, Honig, Wein, Weintrestern, Hefe oder schon fertiger Essig zugesetzt werden. Diese Materien nehmen also in gewissem Sinne Antheil an der Essigbildung, insofern sie den Alkohol fähig machen, Sauerstoff aufzunehmen, eine Fähigkeit, die er, wie bemerkt, im reinen Zustande nicht besitzt. Wenn man das Verhalten dieser Materien und alle Erscheinungen ins Auge fafst, so kann man sich über die Rolle, welche sie spielen, nicht täuschen. Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist absolut derselbe Vorgang, wie der Schwefelsäurebildungsprocefs, so wie durch das Stickstoffoxidgas der Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure übertragen wird, auf eine völlig gleiche Weise verhalten sich diese organische Substanzen gegen den Weingeist, sie absorbiren Sauerstoffgas und versetzen es in einen Zustand, wo es fähig wird, von dem Alkohol aufgenommen zu werden. Versuche, welche neuerdings *de Saussure* über das Verhalten gährender Pflanzenstoffe gegen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bekannt gemacht hat, entfernen jeden Zweifel über diese Wirkungsweise. Feuchte Dammerde, angefeuchtete Pflanzenstoffe und Saamen, bei einer gewissen Temperatur mit diesen Gasen in Berührung, veranlassen eine Verschwundung beider, und zwar genau in dem Raumverhältnisse, wo sie Wasser bilden. Bei Abschluß des Wasserstoff-



gases würden lediglich Oxidationsprodukte der organischen Materien selbst entstanden seyn. Denkt man sich das Wasserstoffgas durch Weingeistdampf ersetzt, so hat man alle Bedingungen der Essigbildung. Hobelspäne oder Sägespäne von Holz absorbiren an der Luft im feuchten Zustande mit ausserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoffgas, sie verschwinden nach und nach (verwesend), indem sich Kohlensäure und eine im Wasser lösliche Verbindung bildet; diese Absorbirfähigkeit bleibt die nemliche, wenn das Holz mit verdünntem Weingeist befeuchtet ist, aber in diesem Falle tritt der Sauerstoff an den Alkohol und es entsteht Essigsäure. Fein zertheiltes Platin verhält sich gegen Sauerstoffgas durchaus auf dieselbe Weise, in seinen Poren wird eine dem Volumen nach ausserordentlich große Menge verdichtet, ohne dafs hierbei eine eigentliche den Oxiden analoge Verbindung entsteht, denn dieser Sauerstoff kann unter der Luftpumpe wieder entfernt werden. In den organischen Materien würde dieser Sauerstoff nach und nach an die Elemente derselben treten, das Platin bleibt in diesem eigenthümlichen Zustande unverändert. Wird nun dieses Platin mit Weingeist befeuchtet, so tritt dieser verdichtete Sauerstoff an den Wasserstoff desselben, es entsteht *Aldehyd*, was bei Ueberschufs von Sauerstoff in *Essigsäure* übergeht. Das Platin fährt fort Sauerstoff anzuziehen und an den Weingeist abzugeben, ohne die geringste Aenderung zu erleiden; die organischen Materien nehmen aber in der höheren Temperatur bei dem Essigbildungsprocefs und durch den Einflufs des Sauerstoffs neue Formen an, es entstehen in der warmen Flüssigkeit, wie in warmen Mineralquellen, eigenthümliche Vegetationen, ähnlich den sog. *Thermalpflanzen*, die sich als sog. *Essigmutter* in großer Menge, in Gestalt gelatinöser weißer Massen, in den Gefäfsen absetzen. Wein und Bier werden an der Luft nur dann sauer, wenn sie Materien enthalten, die fähig sind Sauerstoff anzuziehen. Der klarste junge Wein setzt bei der Aufbewahrung an einem kühlen Orte (in Kellern) noch mehrere Jahre lang sogenannte *Unterhefe* ab, sie wird gebildet durch die Oxidation gewisser stickstoffhaltiger Materien, welche in dem Wein gelöst sind; dieser Wein wird in höherer Temperatur zu Essig, so lange noch die kleinste Spur dieser Sauerstoff absorbirenden Materien darin enthalten ist; völlig abgelagerter Wein verliert aber diese Fähigkeit in dem Grade, als die Menge derselben abnimmt. Dasselbe findet statt bei dem Bier, was bei gewöhnlicher Temperatur in Fässern gegohren, was die sog. *Obergährung* erlitten hat, indem es noch eine reichliche Menge oxidationsfähige stickstoffhaltige Materie enthält. Läßt man aber das Bier bei einer niederen Temperatur, welche die Essigbildung verhindert, in weiten offenen Gefäfsen gähren, eine Gährung, welche 4–6 Wochen dauert, so tritt aller Sauerstoff der Luft an diese stickstoffhaltige Substanz, sie scheidet sich in unauflöflichem Zustande auf dem Boden der Gefäfsen ab, hat dieses Bier seine Fähigkeit verloren, bei gewöhnlicher Temperatur sauer zu werden (*baierisches Bier*). Alle frische Pflanzenstoffe, oder Pflanzentheile, frische fleischige Früchte verhalten sich gegen den Sauerstoff der Luft wie das feinertheilte Platin, bei Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol veranlassen und unterhalten sie die Säuerung d. h. die Oxidation des Weingeistes.

Man hat die Wirkung dieser organischen Materien bei dem Essigbildungsprocefs dem Einflufs einer eigenthümlichen Kraft, welche man *katalytische Kraft* genannt hat, zuschreiben wollen, welche Kraft, durch den blofsen Kontakt mit gewissen Materien hervorgerufen, chemische Zersetzungen und Verbindungen bedingt, ohne dafs diese Materien nun, wie bei andern chemischen Processen, directen Antheil daran nehmen; allein es kann keine Frage seyn, dafs man die Schwefelsäurebildung ebenfalls zu den sog. katalytischen Processen gerechnet haben würde, wenn nicht zufällig die Färbung des Stickstoffoxidgases bei Gegenwart von Sauerstoff und die Entfärbung der entstandenen salpetrigen Säure durch Schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser, die wahre Rolle, die dieses Gas in der That übernimmt, entschleierte hätte.

Das Vorhergehende wird das Verfahren bei der gewöhnlichen Essigfabrikation verständlich machen.

Im Kleinen liefern 100 Th. Wasser, 13 Th. Branntwein, 4 Th. Honig und 1 Th. Weinstein, oder 120 Th. Wasser, 12 Th. Branntwein, 3 Th. brauner Zucker, 1 Th. Weinstein und  $\frac{1}{2}$  Th. Sauerteig, an einem warmen Orte stehend, nach einigen Wochen einen starken und angenehmen Essig.

§. 107. Im Großen wendet man einen Auszug von gemalztem Getreide an, welches man der geistigen Gährung unterworfen, in offenen Gefäßen mit etwas Zusatz von Sauerteig gewöhnlich in geheizten Zimmern, sog. Essigstuben, bis zur vollendeten Essigbildung stehen läßt.

In Weinländern wird hierzu Wein angewendet, welcher einen gewissen Grad von Säure beim Aufbewahren bekommen hat; er wird mit etwas Essig vermischt, in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weintrestern (*grappes des raisins*) angefüllt sind, stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wird die Flüssigkeit an dem unteren Theile des Gefäßes abgelassen, wodurch Luft an die Stelle derselben tritt; die von der alkoholhaltigen Flüssigkeit durchdrungenen Trestern erwärmen sich unter Absorption des Sauerstoffs dieser Luft, und bei abwechselndem Aufgießen und Ablassen geht die Essigbildung sehr schnell vor sich. Durch Zusatz von mehr oder weniger Branntwein wird, wie oben erwähnt, der Essig nach Belieben verstärkt.

Durch Beachtung aller zur Oxidation des Alkohols günstigen Bedingungen, nemlich angemessene Temperatur, ungehinderter Zutritt der Luft und möglichst große Oberfläche der Flüssigkeit, kann die Zeit, in welcher die Essigbildung vor sich geht, ausnehmend verkürzt werden. Die sog. *Schnellessigfabrikation* ist auf die Einhaltung dieser von der Wissenschaft vorgeschriebenen Erfordernisse gebaut.

Die erste Bekanntmachung dieses Verfahrens rührt von *Wagenmann* und *Schützenbach* her. Man bedient sich dazu eines Gemenges von 1 Th. Branntwein (von 80 p. c. Alkoholgehalt) und 4—6 Th. Wasser, dem man im Anfang etwas ( $\frac{1}{1000}$ ) Sauerteig oder Weinessig, oder Honig, Malzauszug, Syrup zusetzt. Man bedient sich zur Säuerung dieses Gemisches eines Apparates, der aus einem hohen cylindrischen Fasse besteht, welches oben und unten mit Löchern versehen ist, um der Luft Durchgang zu verstatten. In dieses Fass werden Hobelspäne von Weißbuchenholz mächtig fest eingetreten, welche man mit starkem Essig getränkt hat. Die zu säuernde Flüssigkeit wird tropfenweise durch diese Hobelspäne fließen gelassen, wodurch ihre Oberfläche bis ins Unendliche vermehrt wird. Die Flüssigkeit wird beim ersten Aufgießen bis zu 24—28° erwärmt, sehr schnell steigt die Temperatur von selbst im Innern des Fasses bis auf 38—40°, bei welcher Temperatur sie stehen bleibt, wenn die Operation fortgesetzt und im guten Gange erhalten wird. Wenn die Flüssigkeit zweibis dreimal durch die Späne gelaufen ist, so ist aller darin enthaltene Alkohol in Essigsäure verwandelt, was in 24—36 Stunden geschieht. Es ist klar, daß alle weingeisthaltigen Flüssigkeiten, namentlich Trauben- und Obstweine, sich zur Säuerung in diesem Apparate eignen.

Ist nur soviel Sauerstoff in der Luft, welche durch das Fass hindurchstreicht, als der Alkohol nöthig hat, um zu *Aldehyd* zu werden, — nicht genug also um den Aldehyd in *Essigsäure* zu verwandeln, — so entweicht

der Aldehyd in der entsauerstofften Luft, man erleidet einen entsprechenden Verlust an Essigsäure. Wenn man eine gewisse Quantität des Essigs destillirt und das Destillat mit Aetzkali erhitzt, so zeigt die entstehende braune Färbung die Gegenwart des Aldehyds an. Es ist zweckmäßig, die aus den Essigbildern entweichende Luft durch aufgesetzte Holzzöhrnen ausserhalb des Lokals zu leiten. Zusatz von aromatischen gewürzhaften Stoffen, flüchtigen Oelen, so wie die kleinste Spur von Holzessig, verhindert die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure.

Ein guter Essig zum Haus- und Arzneigebrauche muſs für 1 Unze 30 bis 32 Gran trocknes kohlen-saures Kali sättigen; er enthält in diesem Falle nahe 5 p. c. wasserfreie Essigsäure, das spec. Gewicht desselben wechselt von 1,01 — 1,03.

Enthält der Essig fremde organische Materien in Auflösung, so veranlassen diese eine fortschreitende Zersetzung der Essigsäure; indem sie nach und nach verschwindet, finden sich an ihrer Stelle schleimige, gallertartige Materien, oder weisse rahmartige Flocken und Häute. Sehr oft entsteht in dem Essig entweder bei seiner Darstellung oder bei seiner Aufbewahrung eine unendliche Menge von Thieren, sog. Essigaalen, die man mit bloſsen Augen erkennen kann; ihre Erzeugung soll sich verhindern lassen, wenn die Oeffnungen, durch welche Luft zu der in Essig übergehenden Flüssigkeit tritt, mit feinem Mousselin überzogen wird. Durch Erhitzen zum Sieden werden diese Thiere getödtet.

*Verfälschung des Essigs* mit Mineralsäuren, namentlich mit Schwefelsäure und Salzsäure, entdeckt man mit Barytsalzen oder salpetersaurem Silberoxid. Es ist zu beachten, daſs die meisten Essigsorten geringe Mengen von schwefelsauren Salzen enthalten. Weinessig enthält Weinstein; der mit Silber- und Barytsalzen ebenfalls weisse Niederschläge giebt, aber die letztern lösen sich in Salpetersäure. Eine Auflösung von Brechweinstein trübt sich mit jedem Essig, welcher Mineralsäuren enthält (*Kühne*). Enthält er scharfe Pflanzenstoffe, *Capsicum annuum*, *Daphne Mezereum*, *Rad. pyrethri*, so werden diese Beimischungen bemerkbar, sobald der Essig mit einem Alkali, am besten mit kohlen-saurem Kalk, gesättigt worden ist.

§. 108. Der angenehme, erquickende Geruch der meisten Essigarten rührt von Essigäther her. Man unterscheidet *Weinessig* (rothen und weissen), *Bier-* und *Malzessig*; sie enthalten neben Essigsäure alle in dem Wein und Malzauszug enthaltenen aufgelösten fremden Materien. Durch Destillation erhält man daraus eine reinere, von allen nicht flüchtigen Gemengtheilen befreite, obwohl an Säuregehalt geringere, Essigsäure, *destillirten Essig*. Zusatz von gepulverter Holzkohle verhindert das Brandigwerden. Er ist wasserhell, unveränderlich beim Aufbewahren. Der saure extractartige Rückstand (*Sapo aceti*) giebt bei einer zweiten Destillation einen schwächeren destillirten Essig. Ein sehr wasserhaltiger Essig kann durch Gefrieren, obwohl mit bedeutendem Verlust, verstärkt werden. Der aus Branntwein und Wasser in der Schnelllessigfabrikation dargestellte Essig kann in seiner Reinheit dem destillirten gleichgestellt werden. Durch trockne Destillation des Holzes erhält man den *Holzessig*, die rohe *Holz-säure* (*Acidum pyroliginosum crudum*). Im Groſsen kann man ihn durch schickliche Vorrichtungen bei Holzbrennereien in Meilern oder Oefen erhalten. Die Säure wird mechanisch von Theer und Oel geschieden. Es ist eine dunkelbraune Flüssigkeit von brenzlichem sauren Geruch und Geschmack. Durch Rectifikation derselben in gläsernen

Destillirapparaten bis auf  $\frac{1}{4}$  Rückstand erhält man daraus die *rectificirte Holzessigsäure* (*Acidum pyro-lignosum rectificatum*). Diese ist eine mehr dünnflüssige, heller gelbbraune, durchsichtige Flüssigkeit, welche der vorhergehenden ähnlich, jedoch minder widerlich empyreumatisch riecht und schmeckt. Beide Flüssigkeiten bestehen hauptsächlich aus Essigsäure und Wasser; der Gehalt an ersterer ist beträchtlicher als in rohem Essig. Ausserdem enthalten sie sogenanntes brenzlich-ätherisches Oel, d. i. ein Gemisch von Paraffin und Eupion, wohl auch Naphthalin; ferner sogenanntes Brandharz und Brandextract (*Berzelius*); desgleichen brenzlichen Holzessiggeist, Holzgeist und Kreosot, welchen Theilen sie ihre Farbe, den besondern Geruch und Geschmack und eigene medicinische Kräfte verdanken. Der Holzessig wirkt giftig, besonders der unrectificirte.

*Reine Essigsäure. Essigsäurehydrat.*

Zusammensetzung und Formel siehe oben.

Nur in Verbindung mit Wasser bekannt.

§. 109. *Darstellung*: Aus trocknen essigsäuren Salzen durch Destillation mit Schwefelsäurehydrat. Im Grofsen: 1) 3 Th. vollkommen ausgetrocknetes, fein pulverisirtes, essigsäures Natron bringt man in eine Retorte von doppeltem Rauminhalt, und setzt 9,7 Th. Schwefelsäurehydrat, welches man vorher durch Aufkochen von Wasser und aller salpetrigen Säure gereinigt und bis zu  $50^{\circ}$  erkalten gelassen hat, hinzu. Durch die heftige Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des essigsäuren Salzes destillirt  $\frac{1}{8}$  der Essigsäure von selbst über, man destillirt bei gelinder Wärme bis der Rückstand vollkommen flüssig geworden ist. Das zuerst von selbst übergehende Destillat ist schwächer als das später kommende; das ganze Destillat wird zur Befreiung von etwas Schwefelsäure und übergespitztem schwefelsaurem Natron einer Rectifikation unterworfen. Man erhält im Ganzen 2 Th. concentrirte Säure von 20 p. c. Wassergehalt. Die letzten zwei Drittel des Rectifikats werden besonders aufgefangen und in einem verschließbaren Gefäfsse einer Temperatur von  $4-5^{\circ}$  über  $0^{\circ}$  ausgesetzt; hierbei kristallisirt das Essigsäurehydrat, die mehr wasserhaltige bleibt flüssig und wird von den Kristallen abgegossen. Durch eine neue Schmelzung der Kristalle für sich und eine zweite Kristallisation erhält man das reine *Essigsäurehydrat, Eisessig*.

2) Oder man unterwirft 3 Th. vollkommen trocknes essigsäures Bleioxid mit 0,8 Schwefelsäurehydrat der Destillation und verfährt wie angegeben. Früher erhielt man die reine Säure weniger vortheilhaft und verunreinigt durch Essiggeist (*Aceton*), durch trockne Destillation des getrockneten, kristallisirten essigsäuren Kupferoxids (*Kupferspiritus*). Ein Ge-

halt von schwefliger Säure wird vor der Rectifikation durch Zusatz von etwas braunem Bleihyperoxid (Braunstein ist hierzu weniger tauglich) entfernt. Bei Digestion mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron giebt eine Essigsäure, welche 20 p. c. Wasser enthält, einen Theil desselben an das Salz ab; davon abgegossen und rectificirt liefert sie eine gröfsere Menge Essigsäurehydrat.

§. 110. *Eigenschaften*: Kristallisirt unter 17° C. in wasserhellen, breiten, glänzenden, durchsichtigen Blättern und Tafeln; schmelzbar über 17° C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit von 1,063 spec. Gewicht und durchdringendem, eigenthümlichem Geruch; von höchst beifsendem Geschmack; zieht auf der Haut weifse Blasen; die flüssige Säure siedet bei 120°, raucht schwach an feuchter Luft und zieht Wasser daraus an; mischbar in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, sowie vielen ätherischen Oelen; löst Kampher und verschiedene Harze auf. Der Dampf der erhitzten Essigsäure läfst sich entzünden, verbrennt mit blafsblauer Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Concentrirte Schwefelsäure mischt sich damit, die Mischung bräunt und schwärzt sich beim Erhitzen, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure ist ohne bemerkbare Einwirkung, durch Ueberjodsäure zerlegt sie sich in Ameisensäure, Iodsäure und freies Iod. In der Kälte und im Dunkeln wird sie durch Chlor nicht zerlegt; bei Einwirkung des Sonnenlichts wird ihr Wasserstoff, in der Form von Salzsäure, abgeschieden und ersetzt durch ein Aequivalent von Chlor (*Chloracetylsäure*). In Dampfgestalt durch eine schwach glühende Röhre getrieben, zerlegt sie sich in Kohlensäure und Aceton, in hoher Temperatur zerlegt sich das Aceton in brennbare Gasarten, unter Absatz von Kohle.

*Essigsäurehydrat und Wasser.*

§. 111. Beim Vermischen von Essigsäurehydrat mit einem gewissen Verhältnifs Wasser ist das Volumen der Mischung kleiner als das der Bestandtheile zusammen, und das spec. Gewicht gröfser als wie das des Hydrats der Säure für sich. Ein mit seinem gleichen Gewichte Wassers vermisches Essigsäurehydrat besitzt dasselbe spec. Gewicht wie die reinste Säure. Eine Mischung von 77,2 Hydrat und 22,8 Wasser besitzt das höchste spec. Gewicht = 1,079, sie siedet bei 104°. Diese Säure enthält genau 3 Atome Wasser auf 1 At. wasserfreie Säure. Die zu medicinischen und andern Zwecken angewendete, mehr wasserhaltige, Essigsäure wird stets aus essigsauren Salzen durch Destillation mit, mehr oder weniger verdünnter, Schwefelsäure gewonnen. Die unter dem Namen *concentrirter Essig* im Handel vorkommende Säure gewinnt man aus dem, aus Holzessig dargestellten, *essigsauren Natron*. 10 Theile kristallisirtes Salz destillirt man mit 6 Th. Schwefelsäurehydrat, in kupfernen oder eisernen Gefäfsen mit aufgesetztem Helm von Steinzeug oder Glas. Die erhaltene

Säure wird rectificirt und das erstere schwächere Destillat für sich aufgefangen. Man erhält eine Säure von 1.035 spec. Gewicht, wovon 2 Theile 1 Theil kohlenensaures Kali sättigen.

Bei allen andern Säuren nimmt, in Mischungen derselben mit Wasser, das specifische Gewicht mit der Menge des zugesetzten Wassers ab; bei der Essigsäure nimmt es bis zu einem gewissen Punkte zu, woher es kommt, daß eine Säure von einem höheren specifischen Gewichte weniger Alkali neutralisirt, als die stärkste Essigsäure. Man schrieb früher diese ungewöhnliche Erscheinung einer veränderten Zusammensetzung zu, und da man damals die Ameisensäure nur unvollkommen kannte und für eine Art Essigsäure hielt, so schreibt sich hierher die Annahme einer *essigen Säure*. *Dumas* macht übrigens auf bestimmte Unterschiede in dem Verhalten der im Handel vorkommenden Sorten von Essigsäure aufmerksam. Das reine Hydrat der Essigsäure löst nemlich Quecksilberoxid ohne Veränderung auf und verbindet sich damit; manche andre Essigsorten, mit dem nämlichen Oxid zusammengebracht, bilden hingegen nur essigsäures Quecksilberoxidul, ohne daß man einsieht, wohin die Hälfte des Sauerstoffs, den das Oxid abgab um zu Oxidul zu werden, hingekommen ist. Dieses Verhalten scheint offenbar auf einen Gehalt von fremden Materien in den gewöhnlichen Sorten von concentrirtem Essig hinzuweisen.

*Prüfung auf ihre Reinheit.* Das reine Essigsäurehydrat muß wasserhell, leicht kristallisirbar und entzündlich seyn. Sie darf nicht brenzlich oder nach schwefeliger Säure riechen, mit Wasser verdünnt weder mit Barytsalzen noch mit Silbersalzen einen Niederschlag geben. Salpetersäure entdeckt man darin, wenn die Säure mit etwas Indiglösung versetzt und gekocht, die blaue Farbe der letzteren in Gelb verwandelt.

*Anwendung.* Der Eisessig wird gewöhnlich als Riechmittel bei Ohnmachten, der destillirte und gemeine Essig wird in der Pharmacie zur Darstellung vieler Arzneimittel angewendet; der rohe Holzessig ist seines Gehaltes an Kreosot und anderer empyreumatischen Stoffe wegen als äusserliches Mittel gegen böartige hartnäckige Geschwüre und Wunden sehr geschätzt; dient ferner zum Conserviren des Fleisches und leicht verderblicher animalischer Stoffe.

### Essigsäure und Basen.

§. 112. Die Essigsäure bildet mit dem *Ammoniak* und den *Metalloxiden* lösliche Salze, mit Ausnahme einiger ihrer Verbindungen mit *Molybdän-* und *Wolfram-Oxid*, welche unlöslich sind; das *Silberoxid-* und *Quecksilberoxid-Salz* sind schwerlöslich.

Der Sauerstoff der Base verhält sich in den *neutralen Salzen* zu dem der Säure wie 1:3. Sie bildet *basische Salze* mit anderthalb und dreimal so viel Basis, wie in den neutralen. Alle essigsäuren Salze werden durch die Hitze zerstört. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden liefern bei der trocknen Destillation im Rückstand kohlenensaure Salze, während *Aceton* (Essiggeist) mit dem Kristallwasser der Salze überdestillirt. Da die wasserfreie Essigsäure ihren Elementen nach die Bestandtheile von 1 At. Aceton und 1 At. Kohlensäure enthält, so erklärt sich diese Zersetzung leicht. Das Aceton ist meistens mehr oder weniger mit einem brenzlichen Oele verunreinigt, dessen Ursprung auf seiner eignen Zersetzung in der mehr oder weniger hohen Temperatur beruht. Die andern essigsäuren Salze ge-

ben unter denselben Umständen ein Gemenge von Essigsäure, Kohlensäure und Aceton, während entweder Metalloxide oder regulinische Metalle zurückbleiben.

Die Auflösung der essigsäuren Alkalien erleiden für sich, namentlich bei Ueberschufs von Alkaligehalt, im verdünnten Zustande eine eigenthümliche Art von Zersetzung, die Base findet sich nemlich mit Kohlensäure verbunden und es erzeugen sich in der Flüssigkeit schleimige gelatinöse Materien oder Vegetationen.

Beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie den eigenthümlichen Geruch der Essigsäure. Man erkennt auf die zuverlässigste Weise die Gegenwart der Essigsäure oder eines essigsäuren Salzes, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Destillat mit Bleioxid in der Kälte digerirt. Das Bleioxid löst sich auf und beim Vorhandenseyn von Essigsäure reagirt die Auflösung alkalisch. Essigsäure Salze mit alkalischer Basis lassen sich mit Eisen, Chromoxid und Zinnoxidsalzen ohne Veränderung mischen, werden aber diese Mischungen zum Sieden erhitzt, so schlägt sich in der heißen Flüssigkeit alles Eisenoxid, Zinnoxid, Chromoxid als basisches Salz vollständig nieder. Läßt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so löst er sich nach dem Erkalten wieder auf.

*Essigsäures Aethyloxid, Essigäther, Essignaphtha (Aether aceticus, Naphtha acetica).*

Formel:  $C_4 H_6 O_3 + C_4 H_{10} O$  oder  $\bar{A}$ , Ae O.

1 At. Essigsäure = 643,189

1 At. Aethyloxid = 468,146

---

1 At. Essigäther = 1111,335

Die Bereitung des Essigäthers lehrte zuerst *Lauragais* 1759. *Scheele* erklärte 1782, daß die Bildung des Essigäthers ohne Anwendung einer Mineralsäure (vorzüglich Schwefelsäure) nicht gelinge, dieses bestätigte 1805 *Bucholz*, 1806 *Schulze* und *Lichtenberg*. (Durch wiederholte Destillation einer Mischung von Essigsäure und Weingeist bildet sich jedoch nach und nach etwas Aether, aber immer sehr wenig, während eine Spur von Schwefelsäure die Essigätherbildung auffallend befördert.) *Dumas* und *Boullay* stellten 1827 viele Versuche über diese und die vorhergehenden Aetherarten zur Ausmittelung ihrer Bestandtheile an (*Journal de pharm. Mars* 1828, und *Magazin für Pharm.* Bd. 22. S. 33.)

§. 113. *Darstellung.* 10 Th. wasserfreies essigsäures Bleioxid,  $4\frac{1}{2}$  Th. Alkohol und 6 Th. Schwefelsäurehydrat, oder 10 Th. kristallisirtes essigsäures Natron, 15 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. Weingeist von 80—85 p. c. werden der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in eine tubulirte Retorte gebracht, so lange Kalkhydrat zugesetzt, als noch saure Reaction bemerkbar ist, so dann ein gleiches Volumen Chlorcalcium hinzugefügt und nach einigen Stunden im Wasserbade rectificirt. Man erhält ein dem Weingeist gleiches Gewicht reinen Essigäther. Die letzten Spuren eines etwaigen Alkoholgehaltes entfernt man durch eine neue Di-

gestion mit Chlorcalcium; nachdem man ihn davon abgegossen hat, rectificirt man ihn zum zweitenmal. Die Schwefelsäure wird mit dem Alkohol gemischt und nach dem Erkalten auf das feingepulverte Salz in der Retorte gegossen; man giebt im Anfang wenig, zuletzt ziemlich starkes Feuer; es muß für eine möglichst gute Abkühlung Sorge getragen werden; beigemischter Aether geht im Anfang der Rectifikation über.

Früher wurde der Essigäther durch Destillation von concentrirter Essigsäure mit Alkohol, wiewohl wenig vortheilhaft, dargestellt; kann auch erhalten werden, wenn 6 Th. trocknes schwefelsaures Aethyloxidkali oder ein anderes dieser Doppelsalze mit starker Essigsäure im Wasserbade destillirt wird. Bildet sich überall, wo Alkohol der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wird, oder wenn Essigsäure in dem Moment, wo sie aus einer andern Verbindung frei wird, in Berührung mit Alkohol kommt, bei der Zersetzung von essigsauerm Kali in Alkohol durch Kohlensäure, bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Weingeist.

*Erklärung.* Saures schwefelsaures Aethyloxid zerlegt sich mit essigsauerm Natron oder Bleioxid in saures schwefelsaures Natron, oder schwefelsaures Bleioxid und essigsäures Aethyloxid.

§. 114. *Eigenschaften.* Farblose, brennbare, leicht entzündliche, mit gelber Flamme brennende Flüssigkeit von höchst angenehmen, eigenthümlich erfrischenden Geruch, siedet bei  $74^{\circ}$ , von 0,89 spec. Gew. bei  $15^{\circ}$ , ohne Reaction auf Pflanzenfarben, läßt sich in reinem Zustande unverändert aufbewahren, bei Wasser- oder Weingeistgehalt wird er mit der Zeit sauer; löst sich in 7 Th. Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß. (Mit Chlorcalcium anhaltend geschüttelt löst er eine gewisse Quantität davon auf und erstarrt damit zu einem weißen kristallinischen Brei, aus welchem bei Zusatz von Wasser der Aether wieder abgeschieden wird.) Besonders leicht zerlegbar durch Alkalien. Mit Vitriolöl erhitzt zerfällt er in Aether und Essigsäure; Salzsäure bildet damit leichten Salzäther, und Salpetersäure Salpeteräther, unter Freiwerden der Essigsäure, *Dustos.* — 1 Theil Essigäther und 3 Theile Weingeist bilden den *essigätherhaltigen Weingeist*, versüßten Essiggeist (*Spiritus acético-aethereus*, *Liquor anodinus vegetabilis*). Er löst ferner die ätherischen Oele, viele Harze u. s. w., überhaupt in der Regel dieselben Substanzen, welche auch Aether löst. Mit 2 Theilen Weingeist und 9 Theilen essigsauerm Eisenoxid vermischt, ist es die *Tinctura Ferri acetici aetherea*.

Seine *Reinheit* erhellt aus den angegebenen Eigenschaften. Er muß den reinen, angenehm ätherischen Geruch und Geschmack, so wie das angezeigte specifische Gewicht haben. Darf sich nicht in einem größern Verhältniß als wie 1—7 mit Wasser verbinden; muß sich leicht und vollständig verflüchtigen. Darf Lackmus nicht röthen und durch Hydrothionsäure nicht gefärbt werden.

*Medicinische Anwendung:* Der Essigäther wird wie die vorhergehenden officinellen Aether-Arten innerlich und äusserlich verwendet.

### Essigsäure und Ammoniak.

*Saures essigsäures Ammoniak.* *Darstellung:* Gleiche Theile essigsäures Kali und Salmiak werden innig gemengt bei möglichst niedriger Temperatur der Destillation unterworfen. Es entwickelt sich im Anfange reines Ammoniakgas, später geht saures Salz in Gestalt einer schweren, dicken, farblosen Flüssigkeit über, die bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. *Eigenschaften:* Strahlige, von nadelförmigen, durchsichtigen, farblosen Kristallen gebildete Masse, reagirt sauer, zerfließt an der Luft, in jedem Verhältniß in Wasser und Alkohol löslich.



*Neutrales.* Man schmilzt das vorhergehende saure Salz im Wasserbade und leitet durch Aetzkalk getrocknetes Ammoniakgas hinzu, bis das es nach und nach eine feste Beschaffenheit annimmt. Oder man sättigt kristallisirtes und geschmolzenes Essigsäurehydrat mit Ammoniakgas. *Eigenschaften:* Feste weisse Masse, geruchlos, im Wasser und Alkohol sehr löslich, von schwach saurer Reaction, verliert in höherer Temperatur Ammoniakgas und wird zu saurem Salz.

*Neutrales flüssiges essigsäures Ammoniak (Liquor ammoniaci acetici)*

Formel:  $C_4H_6O_3, N_2H_6, H_2O$  oder  $\bar{A}, Am + aq.$

*Synonyme:* Minderer's Geist, im verdünnten Zustande (Spiritus seu Liquor Mindereri, Liquor Acetatis ammoniaci, Acetas Ammoniacae dilutus).

Diese Flüssigkeit beschrieb zuerst *Boerhaave* 1732 und führte sie als Arzneimittel ein; später empfahl *Minderer*, vorzüglich in Schottland, das Mittel, und nachher benannte man es nach seinem Namen.

§. 115. *Darstellung:* Das flüssige essigsäure Ammoniak bereitet man sich am einfachsten, indem 6 Theile wässeriges Aetzammoniak von 0,96 genau mit concentrirtem Essig gesättigt, dann der Mischung so viel Wasser zugesetzt wird, daß das Ganze 24 Theile beträgt. Zur bessern Reinigung schüttelt man die neutrale Flüssigkeit mit etwas frischgeglühter (etwa  $\frac{1}{30} \rightarrow \frac{1}{20}$ ) Kohle und filtrirt. Man setzt zweckmäfsig etwas weniger Wasser zu und wäscht das Filter mit Wasser nach, bis das angegebene Verhältnifs durch ist. Bemerkt man genau, wieviel concentrirter Essig zur Neutralisation nöthig war, so braucht man später nur beide Flüssigkeiten in dem gefundenen Verhältnifs zu mischen. Der Zusatz von Kohle ist nöthig, um den Beigeruch, der vom Salmiakgeist herrührt, zu entfernen. Die neueste preufsische Pharmacopöe von 1829 läfst geradezu ätzenden Salmiakgeist mit concentrirtem Essig sättigen, ohne Wasserzusatz. Nach mehreren neuern Pharmacopöen bereitet man dieses Mittel, indem 3 Theile trocknes einfach kohlen-säures Ammoniak mit concentrirtem Essig vollkommen gesättigt, und der neutralen Flüssigkeit so viel Wasser zugesetzt wird, bis das Ganze 24 Th. beträgt. Dabei ist zu bemerken, daß man reines, selbstbereitetes, kohlen-säures Ammoniak anwende; denn das käufliche ist, wie S. 327 angeführt wurde, öfters ungleich an Ammoniakgehalt und zuweilen bleihaltig. Man erhält also ein ungleiches Produkt in der Stärke, und zuweilen ein metallhaltiges. Gleiche Theile dieser stärkern Flüssigkeit und Wasser geben nach mehreren neuen Pharmacopöen das *verdünnte essigsäure Ammoniak* oder den *Spiritus Mindereri*. Ursprünglich bereitete man den *Spiritus Mindereri* durch Sättigen von destillirtem, auch rohem (Wein-) Essig, mit trockenem oder flüssigem kohlen-säuren Ammoniak, und nach *Bucholz* verhält sich die Stärke des nach der frühern preussischen Pharmacopöe bereiteten essigsäuren Ammoniaks zu diesem ursprünglichen wie 6 zu 1! — Bei einem so häufig angewendeten Mittel ist es wirklich nothwendig, daß mehr Uebereinstimmung in den Vorschriften wäre, sonst erhält man in jedem kleinen Staate, unter demselben Namen, ein anderes Produkt. — Mit gewöhnlichem destillirtem Essig läfst sich nur schwierig eine neutrale Flüssigkeit erhalten, auch verdirbt sie mit der Zeit. (Nach *Bronner* verdirbt der mit gereinigtem Holzessig bereitete Spir. Mindereri im verdünnten Zustande besonders leicht. Magazin f. Pharmacie Bd. 19. S. 149.)

§. 116. Die *Eigenschaften* des flüssigen essigsäuren Ammoniaks sind: Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwach erwärmendem und etwas stechend salzigem Geschmack (die verdünnte Flüssigkeit schmeckt fade salzig). In der Hitze ist es, unter theilweiser Zersetzung, vollständig flüchtig. Anfangs entweicht Ammoniak, dann *saures essigsäures Ammoniak*, welches beim Verdampfen leicht in Nadeln krystallisirt.

*Prüfung auf seine Reinheit*: Die Flüssigkeit mufs wasserhell und neutral seyn (darf weder Lakmus- noch Rhabarber-Papier ändern). Concentrirte Schwefelsäure mufs Essigsäure, Kali oder Kalk mufs Ammoniak entwickeln. Hydrothionsäure darf keine Farbe veranlassen. Essigsäures Silberoxid und Barytsalze dürfen keine Niederschläge veranlassen. Beim Erhitzen mufs es sich leicht und vollständig verflüchtigen. Das specifische Gewicht der concentrirten Flüssigkeit ist 1,04.

*Medicinische Anwendung*: Wird häufig innerlich in Mixturen gegeben. Darf nicht mit stärkern Mineralsäuren oder mit fixen Alkalien vermischt werden. Desgleichen zerlegen es viele Mittelsalze, welche eine stärkere Säure enthalten, wie schwefel-, salpeter- und salz-saure Erd- und Metall-Salze.

*Essigsäures Kali (Kali aceticum).*

Formel:  $C_4H_6O_3$ , KO oder  $\bar{A}$ , KO.

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Kali	=	589,920
<hr/>		
1 At. essigsäures Kali	=	1233,109

*Synonyme*: Geblätterte Weinsteinerde (Acetas kalicus seu Potassae, Lixivae, Terra foliata Tartari, Arcanum Tartari).

Das essigsäure Kali beschrieb zuerst *Raymund Lullius* im 13ten Jahrhundert. Es findet sich in einigen Mineralquellen.

§. 117. Man bereitet das essigsäure Kali durch Sättigung von concentrirter Essigsäure oder destillirtem Essig mit reinem kohlen-säurem Kali und Abdampfen bis zur Trockne, wobei man stets etwas Essigsäure vorwalten läßt. (Wird ohne diese Vorsicht leicht alkalisch und im trocknen Zustande gelb oder von brauner Farbe.) Oder man fällt essigsäures Bleioxid mit etwas überschüssigem kohlen-säurem Kali, trennt den Niederschlag durch Filtriren, sättigt das freie Kali mit reiner Essigsäure und dampft zur Trockne ab, nachdem man sich vorher durch Einleiten von etwas Schwefelwasserstoffgas von der Abwesenheit alles Bleies überzeugt hat.

§. 118. Die *Eigenschaften* des essigsäuren Kali's sind: Es krystallisirt etwas schwierig in verworrenen, langen, dünnen Nadeln und Säulen. Gewöhnlich erhält man es beim gelinden Abdampfen in sehr lockeren, weissen, sich fettig anfühlenden Schuppen. Hat einen erwärmenden, etwas stechend und angenehm süßlich salzigem Geschmack. In der Hitze wird es zerstört (s. §. 112.) An der Luft zerfließt es leicht; ist sehr leicht in Wasser löslich. Eine Auflösung von essigsäurem Kali löst in der Siedhitze eine beträchtliche Menge schwefelsäures Bleioxid

auf und läßt es beim Erkalten nur zum Theil fallen. 1 Theil in 2 2 Th. Wasser gelöst ist das *flüssige essigsäure Kali* (*Liquor Kali acetici*, *Acetas Potassae seu Kalicus liquidus*, *Liquor terrae foliolatae tartari*). Löst sich leicht in Weingeist. Eine gesättigte Lösung desselben in Alkohol wird durch Kohlensäure, die man durchleitet, zersetzt, es schlägt sich doppelt kohlenensaures Kali nieder unter Bildung einer reichlichen Menge essigsäuren Aethyloxids. Die wässrige Auflösung absorbiert reichlich Chlorgas und nimmt die bleichenden Eigenschaften der unterchlorigsäuren Salze in hohem Grade an. Das trockne Salz mit arseniger Säure zusammen destillirt liefert Alkarsen. Es findet sich in vielen Pflanzensäften aufgelöst und giebt beim Verbrennen der Pflanzen kohlenensaures Kali.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es muß schön weiß und vollkommen neutral seyn, leicht in Wasser und Weingeist löslich, mit Säuren übergossen darf die concentrirte Lösung keinen Weinstein bilden. Die Prüfungen auf Salz- und Schwefel-Säure und Metallgehalt sind wie bei essigsäurem Ammoniak.

*Medicinische Anwendung.* Das essigsäure Kali wird innerlich in Mixturen gegeben. Es darf mit keiner starken Mineral- und Weinsteinsäure, ferner mit keinem Salz vermischt werden, welches eine stärkere Säure als Essigsäure, und eine schwächere Base als Kali enthält. — In Pulver- und Pillen-Form kann es wegen seiner Zerfließlichkeit nicht gegeben werden. — Uebergießt man in einem trockenen verschließbaren Glase 1 Th. mit  $\frac{1}{2}$  Vitriolöl, so erhält man das *saure Riechsalz*.

Nach Dr. Thomson erhält man *saures essigsäures Kali*, wenn eine Auflösung von gleichen Aequivalenten essigsäurem Kali und Essigsäure im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdampfen gelassen wird. Es kristallisirt in dünnen, breiten, durchsichtigen Blättern und enthält 6 Atome Kristallwasser.

#### Essigsäures Natron (*Natrum aceticum*).

Formel:  $C_4H_6O_3, NaO + 6aq$  oder  $\bar{A}, NaO + 6aq$ .

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Natron	=	390,900
<hr/>		
1 At. wasserfr. Salz	=	1034,089
6 At. Wasser	=	674,880
<hr/>		
1 At. krist. Salz	=	1708,969

*Synonyme:* Kristallisirbare geblätterte Weinsteinerde (*Terra foliata tartari crystallisabilis*, *Acetas natricus seu Sodae*). Dieses Salz wurde 1767 von Fr. Meyer dargestellt.

§. 119. Man erhält das essigsäure Natron im Kleinen auf ähnliche Weise wie das essigsäure Kali, indem man die verdünnte oder concentrirte Essigsäure mit reinem kohlensaurem Natron sättigt oder Bleizucker mit kohlensaurem Natron fällt. Die reine bleifreie Lösung dampft man zur schwachen Syrupconsistenz ab und läßt langsam erkalten.

Dieses Salz wird im Großen aus rohem Holzessig dargestellt und dient zur Darstellung der concentrirten und reinen im Handel vorkommenden Essigsäure. — Man verfährt im Allgemeinen auf folgende Weise: Der rohe Holzessig wird rectificirt und anfänglich mit kohlensaurem Kalk (Kreide), zuletzt

mit Kalkmilch vollkommen neutralisirt. (Auf 1000 Th. Holzessig werden gewöhnlich 125 — 128 Th. Kreide und 2 — 3 Th. gebrannter Kalk verbraucht; gibt beim Abdampfen zur Trockne 190 — 200 Th. trocknes Kalksalz.) Die concentrirte Auflösung wird heifs mit schwefelsaurem Natron versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; es schlägt sich hierbei ein Doppelsalz von Gyps mit schwefelsaurem Natron nieder, während essigsäures Natron in Auflösung bleibt. (Auf 125 Kreide werden gewöhnlich 800 Th. kristallisirtes oder 350 — 360 wasserfreies schwefelsäures Natron verbraucht, auf 1 At. kohlen. Kalk 2 At. schwefelsäures Natron.) Nach dem Erkalten setzt man etwas kohlen-säures Natron hinzu, um den letzten Rest von Kalk zu entfernen, filtrirt und dampft die Lauge in kupfernen oder bleiernen Gefäßen ab; sobald sie ein spec. Gewicht von 1,356 erreicht hat, läßt man sie nach dem Klären in Gefäßen von Thon oder Eisenblech kristallisiren. Mit der Mutterlauge setzt man dieses Verfahren fort, so lange man noch Kristalle erhält. (Anstatt die rohe Essigsäure mit Kalk zu neutralisiren und durch schwefelsäures Natron in essigsäures Natron zu verwandeln, ist es meistens vortheilhafter, sie direct mit roher Sodalaug zu sättigen, oder sich dazu des Schwefelnatriums zu bedienen, was man durch Glühen von Glaubersalz mit Kohle erhält.)

Die gefärbten Kristalle des rohen holzessigsäuren Natrons werden nun zur weiteren Reinigung in einem eisernen Kessel solange geschmolzen, als man noch das Entweichen von brenzlichem Oel bemerkt. Nach Verschwinden alles Rauchs und Geruchs wird der schwarze kohlige Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen und die klare Auflösung zum zweitenmal zur Kristallisation gebracht. Das Salz, von der Beschaffenheit wie man es nun erhält, dient zur Darstellung der gewöhnlich im Handel vorkommenden concentrirten Essigsäure. Soll es zur Gewinnung von ganz reiner Säure benutzt werden, so muß es einer zweiten Schmelzung und Kristallisation unterworfen werden.

§. 120. Die *Eigenschaften* des essigsäuren Natrons sind: Es kristallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen, mit abgestumpften scharfen Seitenkanten und Ecken, gewöhnlich in undeutlich ausgebildeten, langen gestreiften Säulen oder Spießsen (über die Anomalien bei der Kristallisation dieses Salzes s. S. 165); schmeckt angenehm kühlend, salzig. Löst sich in seinem dreifachen Gewicht Wasser von gew. Temperatur, in seinem gleichen Gew. kochendem, in 5 Th. Alkohol, verwittert an trockner Luft, schmilzt in der Wärme zuerst in seinem Kristallwasser unter starkem Aufblähen, bei höherer Temperatur wird das trockne Salz flüssig, verträgt eine schwache Glühhitze ohne Zersetzung. Das wasserfreie geschmolzene Salz zerspringt nach dem Erkalten mit lebhaftem Geräusch nach allen Richtungen. (Bei einem Gehalt von essigsäurem Kali ist es zerfließlich.)

Die Prüfung auf seine Reinheit ist wie bei essigsauerm Kali; es muß luftbeständig seyn, oder in trockener warmer Luft zerfallen, nicht zerfließlich, sonst ist es kalihaltig. — Es wird wie jenes Salz angewendet, kann aber auch, da es nicht zerfließlich ist, in Pulverform gegeben werden. Es müssen dieselben Substanzen wie bei essigsauerm Kali, so wie auch Kalisalze mit schwächerer Säure vermieden werden.

*Essigsaurer Baryt (Baryta acetica)* Formel:  $\bar{A}$ , BaO + aq

wird erhalten durch Zerlegen des Schwefelbaryums oder kohlen-sauren Baryts mit Essigsäure und Kristallisiren der klar filtrirten und bis zum Kristallhäutchen verdampften Lösung; am besten durch freiwilliges Verdunsten an der Luft. Kristallisirt in weissen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen, rhomboidischen, unregelmässig achtseitigen Säulen u. s. w., von widerlich stechendem Geschmack; reagirt alkalisch; ist in Wasser leichtlöslich, löslicher in kaltem als in heissem, die gesättigte kalte Lösung kristallisirt zum Theil beim Erhitzen, und hellt sich wieder auf beim Erkalten; auch in Weingeist etwas löslich. Wenn es in gesättigter Auflösung unterhalb 15° kristallisirt, so enthalten die Kristalle 3 At. Wasser; sie besitzen die Form des essigsauen Bleioxids und verwittern. Ueberhalb 15° kristallisirt enthält das Salz nur 1 At. Kristallwasser (6,6 p. c.)

*Essigsaurer Strontian.* Formel:  $\bar{A}$ , SrO +  $\frac{1}{2}$  aq.

*Darstellung* wie beim essigsauen Baryt. Die Kristalle, welche sich über 15° bilden, enthalten 1 Aeq. Wasser auf 2 At. Salz, das in niedriger Temperatur kristallisirte enthält 4 At. (26 p. c.) Wasser, sie verwittern an der Luft und sind in  $2\frac{1}{2}$  Th. Wasser löslich.

*Essigsaurer Kalk (Calcaria acetica)* Formel:  $\bar{A}$ , CaO

kann auf gleiche Art durch Zerlegung des kohlen-sauren Kalks mit Essigsäure erhalten werden. (Das einfache Hydrat greift aber trockenen kohlen-sauren Kalk nicht an; *Pelouze*.) Er wird im Großen bei der Holz-essigbereitung erhalten. Kristallisirt in seidenglänzenden Säulen und Nadeln, von etwas herbem, bitter salzigem Geschmack; zerfällt bei 80° R. und läßt sein Kristallwasser fahren; phosphorescirt stark, wenn er bis auf 97° R. erhitzt und im Dunkeln gerieben wird. Ist leicht in Wasser löslich; die Lösung efflorescirt leicht beim Verdampfen. — Nicht officinell, dient aber zur Darstellung der reinen Essigsäure und mehrerer essigsauer Salze, wie essigsauen Natrons, Bleizuckers u. s. w. aus brenzlicher Essigsäure.

*Essigsäure Bittererde.* Formel:  $\bar{A}$ , MgO.

Leichtlösliches, sehr bitter schmeckendes, schwer kristallisirbares Salz.

*Essigsäure Thonerde (Alumina acetica).* Formel:  $3\bar{A}$ , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Darstellung:* Durch wechselseitige Zersetzung von essigsauerm Baryt mit einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde. *Eigenschaften:* Unkristallisirbares, unter der Luftpumpe zu einer gummiartigen Masse eintrocknendes Salz, sehr löslich in Wasser, von stark zusammenziehendem Geschmack, in mäfsiger Wärme wird es zerlegt in Essigsäure und in ein in Wasser unlösliches basisches Thonerdesalz. Die Auflösung kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt werden, sie besitzt aber die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Erwärmen zu trüben unter Absetzung von basischem Salz, wenn derselben eine Menge neutraler Salze von andern, namentlich Mineral-Säuren mit alkalischer Basis zugesetzt werden. Eine concentrirte Auflösung wird beim Erhitzen zu einem weissen gallertartigen Brei, der beim Erkalten völlig wieder verschwindet, indem er sich wie-

der auflöst. Die leichte Zersetzbarkeit in der Wärme und die eben erwähnten Eigenschaften geben diesem Salz in der Färberei eine hohe Wichtigkeit; es dient nemlich als Mittel, um die Zeuge, welche zu den meisten Farbstoffen keine Verwandtschaft besitzen, mit unlöslichem und farblosem Thonerdehydrat zu überziehen, welches durch seine Neigung, sich mit Pigmenten zu verbinden, in hohem Grade ausgezeichnet ist, und das damit überzogene Zeug fähig macht, den Farbstoff aufzunehmen d. h. sich zu färben. Man nennt diese Operation *beitzen*. Die eigentliche in der Färberei dienende Beitze ist essigsäure Thonerde, welche durch wechselseitige Zersetzung von Alaun mit essigsäurem Bleioxid bereitet wird, in dem Verhältniß, dals alles schwefelsäure Kali des Alauns unzersetzt darin vorhanden bleibt (auf 120 Bleizucker 100 Alaun). Man verdickt diese Flüssigkeit mit Gummi, Stärke, Pfeifenerde, und bedruckt damit die Stellen, welche gebeitzt werden sollen. Nach der Hand setzt man das Zeug der Einwirkung einer höheren Temperatur aus, wodurch die Essigsäure ausgetrieben wird, während die damit verbunden gewesene Thonerde oder ein basisches unlösliches Thonerdesalz auf dem Zeuge fest haftet. Wird nach dem Auswaschen das Zeug in eine Farbenflotte getaucht, so nehmen nur die gebeitzten Stellen die Farbe an. Wird das Zeug in verdünnter Beitze zu einer gewissen Temperatur erwärmt, so schlägt sich die Thonerde oder das basische unlösliche Salz auf die Fasern des Zeuges nieder, und aus der warmen Flüssigkeit herausgenommen und abgewaschen kann es nun gefärbt werden.

#### Essigsäures Manganoxidul. Formel: $\bar{A}$ , MnO.

*Darstellung*: Entweder direct durch Auflösung von Manganoxidul in Essigsäure oder für die gewöhnlichen Anwendungen in der Färberei durch wechselseitige Zersetzung von essigsäurem Kalk mit schwefelsäurem Manganoxidul, welches letztere als Nebenprodukt bei der Chlorbereitung mit Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein gewonnen wird. Man sättigt die Auflösung des letzteren in der Kälte mit Kreide, wodurch alles Eisenoxid abgeschieden wird, und mischt sie alsdann in concentrirter Lösung mit dem essigsäuren Kalk, wo sich Gyps und essigsäures Manganoxidul bildet, was als Beitzmittel dient, namentlich um auf Zeugen eine braune, solide Farbe hervorzubringen.

Das reine essigsäure Manganoxidul löst sich in 3,5 Wasser und Alkohol und kristallisirt in farblosen, an der Luft unveränderlichen, rhomboidalen Säulen.

#### Essigsäures Zinkoxid (*Zincum aceticum*).

Formel:  $\bar{A}$ , ZnO + 3aq.

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Zinkoxid	=	503,230
<hr/>		
1 At. wasserfreies Salz	=	1146,419
3 At. Wasser	=	337,440
<hr/>		
1 At. krist. Salz	=	1483,859

Die Verbindung war schon *Wenzel* bekannt.

§. 121. Man bereitet das essigsäure Zinkoxid durch Auflösen des Metalls oder Oxids in Essigsäure und Kristallisiren der gesättigten Auflösung.

§. 122. Die *Eigenschaften* des essigsäuren Zinkoxids sind: Es kristallisirt in biegsamen, weissen, glänzenden, schiefen rhombischen und sechsseitigen Blättchen oder Tafeln von talkartigem Ansehen und Perlmutterglanz. Die Lösung hat die Eigenschaft, beim freiwilligen Verdunsten in schönen moos-

artigen Dendriten zu effloresciren); ist luftbeständig, schmeckt herb metallisch. In Wasser ist es leicht löslich, die Lösung wird durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelzink und durch Gallustinktur weifs gefällt (*Schindler*). Nach demselben existirt auch essigsäures Zinkoxid mit 1 At. Wasser.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs weifs seyn. Die Lösung darf durch Hydrothionsäure nur weifs gefällt werden, bei vorherrschender Säure darf sie nichts fällen, ebensowenig dürfen Barytsalze sie fällen. Ammoniak mufs es weifs fällen, der Niederschlag mufs in überschüssig zugesetztem Ammoniak wieder verschwinden. Beim Verbrennen mufs es reines Zinkoxid hinterlassen.

*Medicinisches Anwendung.* Wird, jedoch selten, wie schwefelsäures Zinkoxid gebraucht. Dient vorzüglich zur Bereitung von Cyanzink.

*Essigsäures Eisenoxidul.* Formel:  $\bar{A}$ , FeO.

§. 123. *Darstellung:* Man löst Schwefeleisen in concentrirter Essigsäure auf, oder man fällt Bleizucker mit einer Auflösung von schwefelsäurem Eisenoxidul, oder man bringt Eisenspäne mit Essigsäure zusammen. Einen möglichen Oxidgehalt entfernt man nach Zusatz von freier Säure durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Die Auflösung dampft man bei Abschlufs der Luft am besten in einer Retorte ab; läfst man sie in concentrirtem Zustande erkalten, so erstarrt sie zu einer grünlich weissen aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse, welche sehr löslich in Wasser ist und mit grosfer Begierde Sauerstoff aus der Luft anzieht. Ist im reinen Zustande nicht officinell, macht aber einen Bestandtheil der längst bekannten gemeinen *Eisentinktur* (*Tinctura Martis adstringens*) aus, welche bereitet wird, indem man 1 Th. Eisenfeile mit 6 Th. rohem Essig kocht und die gesättigte Auflösung bis auf den vierten Theil verdampft; diese wird mit etwas Zimmtwasser versetzt. — Ist jetzt wenig mehr gebräuchlich. — Dient in der Färberei als Beitze.

Die *Tinct. Acetatis Ferri*, *Pharm. Edinb. et Dublin.*, ist eine Lösung des essigsäuren Eisenoxiduls in Weingeist; wird erhalten durch Digestion eines Gemenges von 1 Th. Eisenvitriol und 2 Th. essigsäurem Kali in 20 Th. rectificirtem Weingeist.

*Essigsäures Eisenoxid (Ferrum aceticum oxydatum).*

*Synonyme* (mit Essignaphtha vermischt): *Klaproth'sche Eisentinktur*, (*Tinct. Ferri acetici aetherea*, *Acetas oxydi Ferri liquidus*).

Diese Verbindung wurde von *Klaproth* 1802 beschrieben.

§. 124. *Darstellung.* Man löst frisch niedergeschlagenes, wohlausgewaschenes und durch Pressen von allem Wasser möglichst befreites Eisenoxidhydrat in gelinder Wärme in mäfsig starker Essigsäure und filtrirt. (Am besten dient hiezu das Eisenoxidhydrat, was durch Fällung einer Auflösung von metallischem Eisen in Salpetersäure mit kohlen-säurem Natron oder Kali erhalten wird.) Enthält das Eisenoxidhydrat Kali oder Eisenoxidul, so wird es von der Säure nicht gelöst. Am reinsten erhält man es durch wechselseitige Zersetzung von essigsäurem Baryt mit schwefelsäurem Eisenoxid, weniger rein wenn anstatt des Barytsalzes essig-

saures Bleioxid genommen wird. 9 Th. dieser Auflösung und ein Gemisch von 1 Th. Essigsäure mit 2 Th. höchstrectificirtem Weingeist ist die officinelle *ätherhaltige essigsäure Eisen-tinktur*, die in wohlverschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muß.

§. 125. *Eigenschaften.* Dunkelbraungelbe Flüssigkeit von herbsäurem stark eisenhaftem Geschmack.

Das essigsäure Eisenoxid verhält sich wie die essigsäure Thonerde. Die Auflösung läßt sich nemlich zum Sieden erhitzen ohne Veränderung, entläßt beim Abdampfen Essigsäure, während ein basisches Salz bleibt; bei starkem Erhitzen des Rückstandes erhält man nur Eisenoxid.

Wird aber der Auflösung schwefelsaures Kali, Salpeter oder andere Salze zugesetzt, so trübt sie sich beim Sieden, alles Eisenoxid scheidet sich in der Hitze ab und löst sich beim Erkalten wieder auf. Durch sehr vorsichtiges Abdampfen einer reinen Auflösung bleibt ein basisches Salz, was sich im Wasser mit tief brauner Farbe löst und dessen Auflösung durch Blutlaugensalz und bei Zusatz einer Säure als Berlinerblau gefällt wird. Ein Gemenge von essigsäurem Eisenoxid mit essigsäurem Eisenoxid dient in der Färberei als Beizmittel und zum Schwarzfärben, es hat den Vorzug vor dem schwefelsauren und andern Eisenoxidsalzen, daß die Säure die Zeuge nicht angreift; es wird für diesen Zweck direkt aus Eisenschmelze und roher oder gereinigter Holzessigsäure bereitet, die man bei Zutritt der Luft sich mit dem Eisenoxid, was sich bildet, sättigen läßt.

*Prüfung auf ihre Reinheit und Güte.* Die Tinktur muß dunkel rothbraun, fast undurchsichtig, aber klar seyn. Durch den Geruch und Geschmack müssen sich ihre Bestandtheile zu erkennen geben. Salzsäure- und Schwefelsäure-Gehalt geben Silbersolution und Barytsolution zu erkennen. Wird etwas davon verdampft und der Rückstand geglüht, so muß es reines Eisenoxid seyn. Färbt Hydrothionsäure den in Säuren aufgelösten Rückstand, so ist die Tinktur unrein.

*Medicinische Anwendung.* Die Tinktur wird innerlich gegeben. Sie darf mit keinen Substanzen, welche auf die Eisenoxidsalze (S. 519) oder die essigsäuren Salze (S. 747) zerlegend wirken, gegeben werden.

#### *Essigsäures Kobaltoxid.*

*Darstellung:* Durch Auflösung des kohlen-sauren Kobaltoxids oder des Kobaltoxidhydrats in Essigsäure. Die rothe Auflösung giebt beim Verdampfen eine violette zerfließliche Salzmasse. Die mit Kochsalz versetzte Flüssigkeit giebt eine sog. sympathetische Tinte, die das Papier nicht angreift. Die schwache rothe Farbe derselben ist, wenn die Schrift trocken ist, nicht sichtbar, wird aber beim Erwärmen deutlich blau. Neutrales essigsäures Kobaltoxid wird durch Schwefelwasserstoff vollständig als Schwefelkobalt niedergeschlagen, beim Vorhandenseyn von freier Essigsäure entsteht keine Fällung.

#### *Essigsäures Nickeloxid.*

Grüne Kristalle von süßlich metallischem Geschmack, löslich in 6 Th. Wasser, nicht in Alkohol. Verhält sich gegen Schwefelwasserstoff wie das essigsäure Kobaltoxid.

#### *Essigsäures Bleioxid.*

Die Essigsäure verbindet sich in mehrern Verhältnissen mit Bleioxid. Das neutrale Salz, bekannt unter dem Namen *Bleizucker*, enthält gleiche Atomgewichte Essigsäure und Bleioxid, ein zweites enthält auf 2 At. Säure drei At. Oxid (anderthalbbasisches), ein drittes enthält auf 1 At. Säure 3 At.



Oxid (drittel essigsäures Bleioxid), ein viertes enthält auf dieselbe Menge Säure 6 At. Bleioxid (sechstel essigsäures Bleioxid).

*Neutrales essigsäures Bleioxid (Plumbum aceticum).*

Formel:  $\bar{A}$ , PbO + 3aq.

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Bleioxid	=	1394,500
<hr/>		
1 At. wasserfr. Salz	=	2037,689
3 At. Wasser	=	337,440
<hr/>		
1 At. kryst. Salz	=	2375,129

*Synonyme.* Bleizucker (Saccharum Saturni, Acetas plumbicus). Dieses Salz war schon im 15ten Jahrhundert bekannt.

§. 126. *Darstellung.* Entweder durch Auflösung des Oxids (Massicot, Bleiglätte) in der Säure, oder durch Behandlung von metallischem Blei mit Essig bei Zutritt der Luft.

1) Gewöhnlich wird concentrirte Essigsäure von 8° B. aus Holzessig mit der zur Sättigung nöthigen feinpulverisirten Glätte gemengt, worauf die Auflösung mit starker Wärmeentwicklung sogleich erfolgt, durch etwas später angebrachte Wärme wird sie vollkommen beendigt. Je nach dem mehr oder weniger compacten Zustande, in welchem man das Salz zu erhalten wünscht, läßt man diese Auflösung geradezu oder mit mehr oder weniger Wasser gemischt erkalten, wodurch man entweder eine feste weiße kristallinische Masse oder deutlich ausgebildete Kristalle erhält. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen gefärbte Kristalle, welche durch eine zweite Kristallisation gereinigt werden. Die letzten Mutterlauge, welche keine Kristalle mehr geben, zerlegt man mit kohlensaurem Natron und erhält kohlensaures Bleioxid, was als Bleioxid zur Wiederauflösung verwendet wird, und essigsäures Natron, aus dem man wieder Essigsäure darstellt. Die Rückstände, von der Behandlung der Glätte enthalten Kupfer, Silber und Blei, sie werden wie Silbererze benutzt. Das mit dem Bleioxid sich lösende Kupferoxid wird durch Einlegen von metallischem Blei in die Auflösung vollständig abgeschieden.

Bei Anwendung von gewöhnlichem Essig zur Auflösung der Glätte erhält man stets gefärbte, schwer zu reinigende Kristalle, und je schwächer derselbe ist, desto mehr unlösliches sechstel essigsäures Bleioxid wird hierbei gebildet. Um farbloses Salz zu erhalten muß entweder aus Brantwein bereiteter farbloser Essig genommen oder der gewöhnliche muß vorher destillirt werden. Der Auflösung wird vor dem Abdampfen etwas überschüssige Säure zugesetzt.

2) Das metallische Blei, was direkt zu dieser Darstellung dienen soll, wird geschmolzen und löffelweise in einen kupfernen Kessel getragen, dem man eine rotirende Bewegung giebt. Indem das Blei erstarrt, erhält man es in Form von äusserst dünnen Blechen, welche dem Sauerstoff der Luft eine große Oberfläche darbieten; man bringt sie in offene Thonschüsseln und übergießt sie mit Essig, so daß sie zur Hälfte damit bedeckt sind; das benetzte und der Luft ausgesetzte Metall oxidirt sich mit großer Schnelligkeit, es entsteht Bleioxid, was sich in der Säure löst. Die Flüssigkeit wird oftmals des Tages von dem Blei ab- und wieder aufgegossen und die Bleche umgewendet. Die gesättigte Flüssigkeit wird von trübenden darin herumschwimmenden Bleitheilchen durch Absetzen geklärt und zur Kristallisation abgedampft.

§. 127. Die *Eigenschaften* des einfach essigsäuren Bleioxids sind: Es kristallisirt in weissen, durchsichtigen, geraden rhomboidischen Säulen, mit zwei auf den schmalen Endkanten aufgesetzten Flächen zugespitzt, oder in Nadeln; schmeckt widerlich süß und zusammenziehend, wirkt giftig, Gegengifte siehe Bleiessig §. 131. Röthet schwach Lakmus, grünt aber auch Violensaft. An der Luft verwittert es schwach, und verliert dabei etwas Essigsäure; ist dann nicht mehr ohne Trübung in Wasser löslich. Bei  $57,5^{\circ}$  schmilzt es leicht und läßt beim vorsichtigen Erwärmen das Kristallwasser fast ohne allen Verlust an Säure fahren, es bleibt wasserleeres Salz, aus gleichen At. Bleioxid und Essigsäure bestehend. In stärkerer Hitze wird es zerlegt, liefert in trockener Destillation vorzüglich viel Aceton, es bleibt sehr feinzerteiltes pyrophorisches kohlenhaltiges Metall. Der Bleizucker löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in anderthalb Theilen Wasser und in 8 Th. Alkohol. Die wässrige Lösung wird nach *Walchner* (Magazin für Pharm. Bd. 17. S. 140) durch Kohlensäure partiell zersetzt; 100 Theile Bleizucker liefern 54 Theile kohlen-säures Bleioxid. Aetzammoniak fällt die wässrige Lösung in der Kälte nicht, sondern verwandelt das neutrale Salz in dreifach basisches; mit einem Ueberschufs Ammoniak erhitzt schlägt sich Bleioxid kristallinisch nieder.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Er muß schön kristallisirt und weiß seyn, sich leicht und vollständig in Wasser lösen (soll zuweilen mit gröblich gepulvertem Schwerspath vermengt werden). Die Lösung muß durch Schwefelsäure vollständig gefällt werden. Verflüchtigt sich die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen nicht vollständig, so enthält er fremde Salze. Ebenso muß Hydrothionsäure alles Feuerbeständige als Schwefelblei fällen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure darf sich nur Essigsäure, keine rothen Dämpfe, entwickeln. Beim Glühen in verschlossenen Gefäßen darf er nur kohlenhaltiges Blei hinterlassen.

*Anwendung.* Der Bleizucker wird (mit Vorsicht!) innerlich in Pulverform und in Lösungen gegeben, häufig aber äusserlich in wässrigen Lösungen. Ist fast eben so leicht zersetzbar als der Bleiessig. — Dient in der Pharmacie zu mehreren Präparaten (zur Darstellung der Essigsäure und mehrerer essigsäuren Salze, Essignaphtha u. s. w.).

*Anderthalb basisch essigsäures Bleioxid.*

Formel:  $2\bar{A} + 3\text{PbO}$ .

2 At. Essigsäure	=	1286,38
3 At. Bleioxid	=	4183,49
<hr/>		
1 At. anderth. bas. Salz	=	5469,87

§. 128. *Darstellung.* Trocknes neutrales essigsäures Bleioxid wird in einer Porzellanschale oder einer Retorte so lange bei gelindem Feuer erhitzt, bis die flüssig gewordene Masse von selbst zu einer porösen weissen Masse erstarrt; sie wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung zur Syrupsdicke eingedampft und stehen gelassen.

§. 129. *Eigenschaften.* Perlmutterglänzende, blättrige, concentrisch vereinigte, sechsseitige Blätter, unveränderlich

in der Luft und im luftleeren Raume, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, von alkalischer Reaction, wird durch Kohlensäure, unter Bildung von Bleiweiß, in neutrales Salz verwandelt. Giebt bei Digestion mit Bleioxid drittel und sechstel essigsäures Salz.

*Bildung.* Von 3 Atomen essigsäurem Bleioxid trennen sich die Elemente von 1 At. wasserfreier Essigsäure in der Form von Kohlensäure und Aceton.

Der nach der preussischen Pharmacopöe durch kalte Digestion bereitete Bleiessig enthält dieses anderthalbbasische Salz.

*Drittel essigsäures Bleioxid.*

Formel:  $\bar{A}$ , 3PbO.

1 At. Essigsäure	=	643,189
3 At. Bleioxid	=	4183,490
<hr/>		
1 At. zweifach bas. Salz	=	4826,679

§. 130. *Darstellung im kristallisirten Zustande.* Man vermischt eine kalt gesättigte Auflösung von Bleizucker mit ihrem Fünftel Volumen Aetzammoniak und läßt ruhig stehen. *In Auflösung:* 7 Th. geglähte und geschlämmte Bleiglätte und 6 Th. krist. essigsäures Bleioxid werden mit 30 Th. Wasser in einem zu verschließenden Gefäße übergossen und an einem mäßig warmen Orte unter öfterem Umschütteln digerirt, bis das ungelöste Oxid eine ganz weiße Farbe angenommen hat. Früher wurde destillirter oder roher Essig mit Bleiglätte im Ueberschuß gekocht und die Flüssigkeit bis zu 1,24 — 1,5 spec. Gewicht abgedampft; etwaigen Kupfergehalt entfernt man durch eingelegetes Blei.

§. 131. *Eigenschaften.* Die reine Auflösung liefert beim Abdampfen in kohlenstofffreier Luft eine weiße undurchsichtige Masse, welche aus feinen Nadeln besteht. Das aus Aetzammoniak und Bleizucker erhaltene Salz stellt seidenglänzende lange feine Nadeln dar, welche leichtlöslich im Wasser und wasserfrei sind. In der Pharmacie ist es nur im flüssigen Zustande gebräuchlich, welches wasserhell, oder, bei Anwendung von rohem Essig, zum Theil mehr oder weniger gelb oder bräunlich gefärbt ist (spec. Gewicht siehe oben, die Vorschriften weichen in dieser Hinsicht sehr von einander ab, es wird von 1,24, 1,36, 1,42 bis 1,5 verlangt); etwas dickflüssig; von süßem und herbem Geschmack; reagirt alkalisch, wirkt giftig. Gegengifte: Schwefelsäure Alkalien. — Das officinelle Präparat enthält fast immer eine veränderliche Menge einfach essigsäures Bleioxid beigemischt (s. oben.). — Die Lösung setzt mit der Zeit etwas sechstel essigsäures und kohlenstoffsaures Bleioxid ab (daher die Niederschläge in den Standgläsern von Extractum Saturni), gleichzeitig entsteht einfach essigsäures Bleioxid. Schneller noch wird es beim Verdünnen mit Wasser, besonders kohlenstoffhaltigem, in die genannten Verbindungen zerlegt (*Aqua Goulardi*). Die Lösung des arabischen Gummi's schlägt sie auch nieder; desgleichen, ausser den bei den Bleioxidsalzen angezeigten Verbindungen, sehr stark Sublimatlösung (s. auch unten). Ueberschüssiges Ammoniak fällt daraus sechstel essigsäures Bleioxid. In Weingeist ist es unlöslich.

Papier, Holz etc. mit Bleiessig getränkt und ausgetrocknet, werden dadurch ausnehmend entzündlich; sie glimmen fort wie Zunder.

Seine Reinheit und Güte erhellt aus den angeführten Eigenschaften. Die Flüssigkeit muß klar seyn, das verlangte spezifische Gewicht haben, stark alkalisch reagiren, mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt sich nicht blau färben.

*Medicinische Anwendung:* Aeusserlich, mit Wasser vermischt. 1 Theil in 24 Theilen Wasser gelöst, ist das *Goulard'sche Wasser* (*Aqua saturnina*, *Aqua vegeto-mineralis Goulardi*, *Subacetis Plumbi dilutus*). — Darf nicht mit Substanzen vermischt werden, welche mit Bleioxidsalzen Niederschläge bilden (S. 504) und die essigsäuren Salze zersetzen; schon Kohlensäure zersetzt es. — Mit eiweiß- und käse-haltigen Substanzen (Milch u. s. w.), so wie mit den meisten Extracten, Gummi u. s. w., gerinnt es. Der Bleiessig ist Ingredienz vom *Ceratum Saturni*.

*Sechstel essigsäures Bleioxid.*

Formel:  $\bar{A}$ , 6 PbO.

1 At. Essigsäure = 643,189

6 At. Bleioxid = 8367,000

---

1 At. sechstel essigs. Salz = 9010,189

§. 132. *Darstellung:* Man gießt Bleizuckerlösung oder Bleiessig in einen Ueberschufs von kaustischem Ammoniak. Wird stets in mehr oder weniger großen Mengen beim Zusammenbringen von verdünnter Essigsäure mit Bleioxid, oder von Bleizuckerauflösung mit Bleioxid gebildet. (Es besteht daraus der weiße Schlamm, der bei Darstellung des Bleiessigs ungelöst zurückbleibt.)

§. 133. *Eigenschaften:* Weißer, unter dem Mikroskop kristallinischer Niederschlag, in kochendem Wasser etwas löslich und sich daraus in glänzenden federförmigen Kristallen absetzend. Verliert im luftleeren Raume alles Wasser. Schwärzt sich beim trocknen Erhitzen nicht, sondern liefert Essiggeist und Kohlensäure wie die andern essigsäuren Bleioxide. (Ist neuerlichst von *Payen* als Bleioxidhydrat beschrieben worden.) Das gewöhnliche Bleiweiß ist stets ein Gemenge von diesem Salz mit kohlenurem Bleioxid.

*Essigsäures Kupferoxidul.* Produkt der Zersetzung des neutralen essigsäuren Kupferoxids durch trockne Destillation. Legt sich in dem obern Theile der Retorte in Gestalt perlmutterglänzender, farbloser Blättchen oder einer schneeähnlichen, wolligen Vegetation an. Unveränderlich in feuchter Luft. Mit Wasser zusammengebracht zerlegt es sich in Kupferoxydulhydrat und bei Zutritt der Luft in essigsäures Kupferoxid. Wenig löslich in Weingeist.

*Neutrales essigsäures Kupferoxid.*

Formel:  $\bar{A}$ , CuO + aq und  $\bar{A}$ , CuO + 5aq.

1 At. Essigsäure = 643,189

1 At. Kupferoxid = 495,700

1 At. Wasser = 112,480

---

1 At. krist. Salz = 1251,369

*Synonyme.* Destillirter Grünspan, Grünspanblumen (*Acetas cupricus*, *Flores Viride Aeris*, *Acetas Oxydi Cupri*).

*Liebig organ. Chemie.*

Auch diese Verbindung ist schon lange bekannt. — *Proust* zeigte aber zuerst die Verschiedenheit des neutralen essigsäuren Kupferoxids von dem basischen.

§. 134. Das neutrale essigsäure Kupferoxid wird durch Auflösen des Grünspans in Essigsäure, oder durch Fällen des Kupfervitriols (S. 544) mit seinem gleichen M. G. Bleizucker, und Kristallisation der filtrirten Flüssigkeit erhalten.

§. 135. Die *Eigenschaften* des neutralen essigsäuren Kupferoxids sind: Es bildet dunkelgrüne, schiefe rhomboidische Säulen, mit zwei Flächen zugeschärft; hat einen herben, widerlich metallischen Geschmack. — An der Luft werden die Kristalle nach und nach undurchsichtig und dunkler grün; beschlagen dann mit einem hellgrünen Pulver. Beim Erhitzen verbrennen sie mit lebhafter grüner Flamme. Der trocknen Destillation ausgesetzt entweicht zuerst Wasser, später erhält man Essiggeist, Essigsäure und Gasarten, es bleibt ein Rückstand von feinertheiltem, sehr leicht entzündlichem Kupfer; man erhält 48 — 49 p. c. Essiggeist haltende Essigsäure.

Eine Auflösung von diesem Salz, mit Zucker, Honig etc. vermischt und erhitzt, zerlegt sich unter Fällung von rothen, octaedrischen, sehr kleinen Kristallen von Kupferoxidul; die rückbleibende Flüssigkeit ist grün und wird bei hinreichendem Zuckergehalt durch Alkalien nicht gefällt. — Ist in 13,4 kaltem und 5 kochendem Wasser löslich. — Löst man Grünspan in Wasser, welches durch Essigsäure sauer gemacht ist, und läßt die Auflösung unterhalb 8° kristallisiren, so setzen sich daraus Kristalle von neutralem essigsäurem Kupferoxid ab, welche 5 At. Wasser enthalten. Die Kristalle sind geschobene vierseitige Prismen von der Farbe des Kupfervitriols; auf 30° erwärmt zerfallen die Kristalle zu einem Brei von regelmäßigen grünen Kristallen des gewöhnlichen Salzes unter Abscheidung von 4 At. Wasser. (*Wöhler.*)

*Anwendung.* Als Arzneimittel selten; zum Theil kommt es als Zusatz zu Salben. Ehedem benutzte man es zur Bereitung der concentrirten Essigsäure. — Dient auch als Malerfarbe.

*Zweifach basisches essigsäures Kupferoxid.*

Formel:  $\bar{A}$ ,  $2\text{CuO} + 6\text{aq}$  oder  $\bar{A}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $5\text{aq} + \text{CuO}$ ,  $\text{aq}$ .

	1 At. Essigsäure	==	643,189
	2 At. Kupferoxid	==	991,390
	6 At. Wasser	==	674,880
	<hr/>		
	1 At. zweifach basisches Salz	==	2309,459
oder	1 At. neutr. essigs. Salz (mit 5 aq)	==	1701,289
	1 At. Kupferoxidhydrat	==	608,180
	<hr/>		
	1 At. zweif. basisches Salz	==	2309,469

*Synonyme.* Grünspan, Spangrün, Subacetes cupricus, Aerugo, Viride aeris, Vert degris.

§. 136. Man bereitet den Grünspan im Großen, indem erhitzte Kupferbleche mit sauer gährenden Weintrestern geschichtet und 4—6 Wochen liegen gelassen werden. Der erzeugte Grünspan wird abgekratzt, gewöhnlich mit Essig zu Brei angerichen und in Formen gedrückt oder meist in Säcken von Leder geprefst. Oder man schichtet Kupferplatten mit in Essig getränkten dicken Tüchern und verfährt wie vorher. Das Kupferoxid erzeugt sich hier auf ähnliche Weise, wie das Bleioxid bei der Bleiweißfabrikation. Der nach der ersten Methode bereitete Grün-

span ist blau, der andere grün; die Zusammensetzung des letzteren weicht von der des ersteren ab. Das sich auf kupfernen Gefäßen durch die Einwirkung der feuchten Luft oder Kochsalz haltiger Flüssigkeiten bildende grüne Pulver, was man gewöhnlich Grünspan nennt, ist entweder basisch kohlen-saures Kupferoxid oder basisch Chlorkupfer.

§. 137. *Eigenschaften.* Feste zusammengebackene Masse von blauer oder blaugrüner bis grüner Farbe, schwer zerreiblich, zähe, schmeckt schwach metallisch nach Kupferoxid, vertheilt sich in kaltem Wasser leicht zu einem feinen etwas schlüpfrigen Brei, der aus kleinen Kristallnadeln besteht. Wird durch Wasser zersetzt in lösliches anderthalbbasisches und in unlösliches dreifachbasisches essigsäures Kupferoxid.

*Anderthalb basisches essigsäures Bleioxid*,  $3\text{CuO}, \bar{\text{A}}_2 + 6\text{aq}$ . *Darstellung:* Man laugt gewöhnlichen Grünspan mit warmem Wasser aus und läßt die Auflösung freiwillig verdampfen oder mischt sie mit Alkohol. — *Eigenschaften:* Blaue, nicht kristallinische Masse oder kristallinische Schuppen, leichtlöslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Wein-geist; die gesättigte Lösung setzt, zum Sieden erhitzt, ein braunes Pulver ab und wird zu neutralem Salz. Kann trocken auf  $100^\circ$  erhitzt werden, verliert dabei 10 p. c. = 3 At. Wasser.

*Dreifach basisch essigsäures Kupferoxid*;  $3\text{CuO}, \bar{\text{A}} + 3\text{aq}$ . *Darstellung:* Bleibt nach dem vollständigen Auslaugen des Grünspans mit Wasser unlöslich zurück, entsteht wenn Kupferoxidhydrat mit einer Auflösung von neutralem essigsäurem Kupferoxid digerirt wird. *Eigenschaften:* Hellgrünes Pulver, verliert bei  $100^\circ$  kein Wasser, geschmacklos, verbrennt beim Erhitzen mit einer kleinen Verpuffung, wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, beim Kochen mit Wasser wird es braun, indem sich neutrales Salz auflöst.

Ist der hauptsächlichste Gemengtheil des grünen Grünspans. Der blaue enthält im Durchschnitt 43 — 44, der grüne 46 — 50 p. c. Kupferoxid.

*Ueberbasisches essigsäures Kupferoxid.* — *Bildung und Darstellung:* Entsteht, wenn gemeiner Grünspan oder eins der vorherbeschriebenen basischen Salze anhaltend mit Wasser bei Siedhitze behandelt wird. *Eigenschaften:* Leberbraune, wenig in Wasser lösliche Flocken, beim Trocknen schwarz werdend, beim Erhitzen verpuffend, enthält nach der Analyse von *Berzelius*, von welchem die Zusammensetzung der beschriebenen Salze ebenfalls bestimmt wurde, 92 Kupferoxid, 2,45 Essigsäure und 5,55 Wasser.

Die basisch essigsäuren Kupferoxide lösen sich nach *Ure* unter Reduktion von einem Theil Oxid in Zuckerwasser, die Lösung ist grün und soll weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Blutlaugensalz gefällt werden.

*Prüfung auf die Reinheit des Grünspans.* Er muß trocken seyn, eine schöne, satte, blaugrüne Farbe besitzen, sich in verdünnter Essig- und Schwefel-Säure vollständig auflösen und beim Glühen in verschlossenen Gefäßen nur mit etwas Kohle gemengtes Kupfer hinterlassen.

*Anwendung:* Für sich wird der Grünspan selten als Medicament gebraucht. Kommt aber als Ingredienz zu Salben (*Cera viridis*). Dient zur Bereitung des *Grünspan-saurrhonigs* (*Oxymel Aeruginis*, *Unguentum Aegyptiacum*). — In der Technik wird er als Malerfarbe verwendet. Mit weißem Arsenik und Essig bereitet man daraus das *Wienergrün* oder *Mitisgrün*. Das essigsäure Kupferoxid verbindet sich mit essigsäurem Kalk und andern Salzen zu Doppelsalzen, von denen das Schweinfurtergrün eine der am allgemeinsten angewendeten Malerfarben ist.

*Essigsäures Kupferoxid und arsenigsäures Kupferoxid.*Formel: A, CuO + 3(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO).*Synonyme.* Schweinfurter Grün Mitisgrün, Wienergrün.

§. 138. *Darstellung im Großen.* 10 Th. Grünspan werden mit Wasser von 50—60° Temp. zu einem dünnen Brei gemischt, durch ein feines Haarsieb geschlagen, um Kupfer und fremde beigemischte Stoffe abzusondern. Man trägt diesen Brei warm in eine kochend heisse Auflösung von 8 Th. arseniger Säure in 100 Theilen Wasser; den entstehenden schmutzig grünen Niederschlag läßt man mit der Flüssigkeit erkalten, wo die Verbindung nach einigen Stunden entsteht.

Am schönsten erhält man diese Verbindung, wenn man eine kochende Auflösung von gleichen Theilen arseniger Säure und essigsäurem Kupferoxid in Wasser mit einander mischt, ein der Mischung gleiches Volumen kaltes Wasser zusetzt und mehrere Tage ruhig stehen läßt.

§. 139. *Eigenschaften.* Seladongrünes Pulver von lebhafter glänzender Farbe, im Wasser unlöslich, wird von Säuren, selbst von concentrirter Essigsäure, unter Zurücklassung von arseniger Säure zerlegt, von Ammoniak vollkommen mit blauer Farbe aufgelöst. Alkalische Laugen nehmen in der Kälte arsenige Säure und Essigsäure auf und hinterlassen Kupferoxid. Mit Kalilauge gekocht hinterläßt es Kupferoxidul, indem sich eine entsprechende Menge Arsensäure in der Auflösung bildet. Sehr giftig, enthält 58,620 arsenige Säure, 31,244 Kupferoxid und 10,135 Essigsäure.

*Anwendung.* Dient zur Darstellung des schönsten Kupferoxiduls und als Malerfarbe.

*Essigsäures Quecksilberoxidul.*Formel:  $\bar{A}$ , Hg<sub>2</sub>O.

1 At. Essigsäure = 643,189

1 At. Quecksilberoxidul = 2631,650

1 At. essigs. Quecksilberoxidul = 3274,839

Die Verbindung des Quecksilbers mit Essigsäure kannte schon *Le Febur* im 17. Jahrhundert, *Stahl* und *Marggraff* erweiterten unsere Kenntnisse über dieselbe. 1809 unterschied aber zuerst *Stromeyer* genau das essigsäure Quecksilberoxidul vom essigsäuren Quecksilberoxid.

§. 140. Man erhält das essigsäure Quecksilberoxidul durch Auflösen des reinen Quecksilberoxiduls (S. 551) in Essigsäure, oder Zerlegung des kohlen-säuren Quecksilberoxiduls mit Essigsäure: ferner, indem essigsäures Kali mit salpetersäurem Quecksilberoxidul im gelösten Zustande vermischt wird. Reines kohlen-säures Quecksilberoxidul, durch Zerlegung des salpetersäuren Quecksilberoxiduls (S. 555) mit einfach kohlen-säurem Kali und Auswaschen des Niederschlags erhalten, wird mit 8 Th. Wasser zum Kochen erhitzt und nach und nach so viel concentrirter Essig (S. 746) zugesetzt, bis alles aufgelöst ist; die oxidfreie heisse filtrirte Flüssigkeit läßt man erkalten. — Oder saures salpetersäures Quecksilberoxidul wird

mit 6 bis 8 Theilen Wasser verdünnt und mit seinem gleichen M. G. essigsäurem Kali, welches in 8 Theilen Wasser gelöst ist und etwas freie Essigsäure enthält, kochendheiß vermischt und erkalten lassen (4 Theile des aufgelösten Quecksilbers erfordern 1 Theil essigsäures Kali. Es ist aber besser, man vermehrt die Menge des letzteren). Das ausgeschiedene Salz wird mit kaltem Wasser gewaschen, im Dunkeln bei gelinder Wärme getrocknet und, vor dem Licht geschützt, aufbewahrt.

*Erklärung.* Reines Quecksilberoxidul löst sich in verdünnter Essigsäure auf. Kohlensäure wird durch Essigsäure zerlegt, die Kohlensäure entweicht, und das essigsäure Quecksilberoxidul kristallisirt aus der heissen, freie Säure haltenden Lösung beim Erkalten heraus. — Die Zerlegung des salpetersäuren Quecksilberoxiduls durch essigsäures Kali geschieht durch doppelte Wahlverwandschaft, wobei sich salpetersäures Kali und essigsäures Quecksilberoxidul erzeugen.

§. 141. Die *Eigenschaften* des essigsäuren Quecksilberoxiduls sind: Es kristallisirt in weissen, silberglänzenden, biegsamen, sich fettig anführenden, leichten Blättchen; werden bei der dritten Methode die Salzlösungen kalt gemischt, so erscheint es in weissen, sehr kleinen, glimmerartigen, zusammengebackenen Blättchen (dieses enthält aber leicht etwas salpetersäures Quecksilberoxidul und Kali); hat einen widrigen Metallgeschmack. — Durch Licht wird es leicht geschwärzt, muß darum im Dunkeln aufbewahrt werden. In der Hitze wird es zerstört. — In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur: 33 Theile, beim Erwärmen des Wassers vermehrt sich seine Löslichkeit sehr. — Durch kochendes Wasser wird es partiell in saures und basisches Salz und Quecksilber zerlegt. In kaltem Alkohol ist es unlöslich, erhitzter zerlegt es aber und scheidet Oxidul aus.

Die *Prüfung* ergibt sich aus den angegebenen Eigenschaften. Beim Erhitzen muß es sich vollständig verflüchtigen.

*Medicinische Anwendung.* Das essigsäure Quecksilberoxidul wird innerlich in Pulver- und Pillen-Form verwendet. Dasselbe in Lösungen zu geben, geht nicht wohl, wegen seiner Schwerlöslichkeit. — Wird sehr leicht durch Säuren, Alkalien und viele Salze zerlegt (s. essigsäure und Quecksilberoxidul-Salze).

### Essigsäures Quecksilberoxid.

Formel: A, Hg O.

1 At. Essigsäure	=	643,189
1 At. Quecksilberoxid	=	1365,820
1 At. essigs. Quecksilberoxid	=	2009,009

Geschichte, siehe vorher.

§. 142. Das essigsäure Quecksilberoxid wird durch Auflösen des rothen Quecksilberoxids in Essigsäure (concentrirtem Essig, S. 746) und Abdampfen der Auflösung zur Trockne, besser Kristallisiren, gereinigt. Ersteres ist eine weisse Salzmasse; aus der heissen concentrirten Lösung kristallisirt es aber beim Erkalten in der Boraxsäure ähnlichen Blättchen, die nicht biegsam und leicht zerreiblich sind; von widerlich metallischem Geschmack. Erfordert bei gewöhnlicher Temperatur nur 4 Theile Wasser zur Lösung. Durch kochendes Wasser wird es partiell zerlegt, es scheidet sich rothes Oxid aus. Auch schon beim Zutritt der Luft erleidet die Lösung diese Veränderung. 100 Theile Alkohol lösen 5%, die Lösung wird auch leicht zerlegt. Enthält häufig



etwas Oxidulsalz, welches sich durch Kochen des Oxids mit Essigsäure und Wasser erzeugt; daher die Kristallisation dem Verdampfen zur Trockne vorzuziehen ist.

Jetzt wird das essigsaure Quecksilberoxid kaum mehr angewendet. Es war Bestandtheil der *Keyser'schen Pillen*, worin aber viel Oxidulsalz enthalten ist.

### *Essigsaures Silberoxid, $\bar{A}$ , $AgO$ ,*

wird durch Auflösen des Silberoxids in Essigsäure, oder beim Zusammenbringen einer heissen, concentrirten, wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxid und essigsaurem Kali erhalten. — Kristallisirt in perlmutterglänzenden, biegsamen Nadeln; schmeckt scharf metallisch; ist schwerlöslich in Wasser; enthält kein Kristallisationswasser. — Etwas concentrirte Salpetersäure zerlegt das Salz selbst durch Sieden nicht, aber verdünnte zerlegt es nach und nach unter Entwicklung von Essigsäure. Wird leicht in der Hitze zerlegt, wobei reine Essigsäure destillirt und Silber zurückbleibt. — Nicht officinell. Dient aber als Reagens auf Salzsäure, besonders bei essigsauren Salzen.

### *Zersetzungsprodukte des Aethers und seiner Verbindungen durch Chlor.*

#### *Acetyloxychlorid.*

Die Veränderungen, welche der Aether durch Chlor erleidet, sind neuerdings durch *Malaguti* näher studirt worden, und die von ihm aufgefundenen Thatsachen verbreiten Licht über eine Menge von Erscheinungen, deren Erklärung man seit langem vergebens versuchte. Es ist bei der Bildung der Essigsäure aus dem Alkohol erwähnt worden, daß durch die Einwirkung des Sauerstoffs 2 Aeq. Wasserstoff oxidirt und hinweggenommen und durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt werden. Dasselbe geschieht durch die Einwirkung des Chlors. Es entsteht ein Körper, welcher nach der Formel  $C_4H_6OCl_2$  zusammengesetzt ist. Diese Formel drückt

die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure aus, in welcher 2 At. Sauerstoff ersetzt sind durch 2 Aeq. Chlor. Sättigt man wasserfreien Aether mit trockenem Chlorgas, anfänglich bei starkem Abkühlen, später bei gelinder Erwärmung des Aethers, so entwickelt sich eine Menge Salzsäure, es bleibt zuletzt eine farblose öllähnliche Flüssigkeit, welche die neue Verbindung, obwohl nicht gänzlich rein, darstellt. Sie enthält nämlich eine geringe Beimischung von Chloral und einer andern Chlorverbindung, welche sich beim Zusammenbringen mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure zu zerlegen scheint. Läßt man sie einige Tage mit Wasser in Berührung, was man häufig wechselt, so bleibt die der Essigsäure entsprechende Chlorverbindung allein zurück. Im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure und gebranntem Kalk wird sie wasserfrei und rein.

Sie stellt eine farblose, neutrale, schwere, ölarartige Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlichem, fenchelartigem Geruche dar; bei  $140^\circ C.$  kommt sie zum Sieden, wobei sie zersetzt wird; ihre ausgezeichnetste Eigenschaft ist, daß sie, mit Wasser längere Zeit in Berührung oder damit erwärmt, sich zerlegt in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure. Diese Zerlegung erfolgt augenblicklich durch Berührung mit alkalischen Metalloxyden. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt wird diese Verbindung schwarz, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Mit Kalium erwärmt zerlegt sich die Chlorverbindung in Chlorkalium und in einen gasförmigen Körper  $C_4H_6OCl_2$ , welcher nur halb so viel Chlor enthält als die ursprüngliche Verbindung.

Verbindungen ähnlicher Art, in welchen ein Theil oder alles Chlor durch Schwefel ersetzt ist, erhält man aus dieser Chlorverbindung, wenn man sie mit Schwefelwasserstoffsäure zusammenbringt. Beim Durchleiten

des Gases durch die Chlorverbindung entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und man erhält eine farblose, übelriechende, ölähnliche Flüssigkeit, welche an der Luft sich schwärzt und nach und nach zum grössten Theil zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Bei Behandlung derselben mit kochendem Alkohol wird sie aufgelöst, und die Flüssigkeit giebt nach dem Erkalten farblose, ziemlich grosse, prismatische Nadeln, welche schmelzbar zwischen  $120-123^\circ$ , nicht flüchtig, unlöslich im Wasser, löslich im Alkohol und Aether sind. Ihre Formel ist  $C_4H_6OS_2$ , wonach dieser Körper als wasserfreie Essigsäure betrachtet werden kann, in welcher 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind durch 2 Atome Schwefel. Bei Berührung mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat zerlegt er sich in Schwefelkalium und essigsäures Kali. Die Flüssigkeit, aus der dieser Körper kristallisirt ist, giebt bei weiterem Verdampfen gelbe, im Anföhlen fettige Blättchen, welche zwischen  $70-72^\circ$  schmelzen und im übrigen ähnliche Eigenschaften besitzen. Sie unterscheiden sich von dem beschriebenen Körper dadurch, dafs sie nur ein Atom Schwefel und an der Stelle

des zweiten Atoms ein Aeq. Chlor enthalten.  $C_4H_6Cl_2 \left. \begin{array}{l} O \\ S \end{array} \right\}$ . Mit einer weingeistigen Lösung von Kali giebt dieser Körper Schwefelkalium, Chlorkalium und essigsäures Kali.

Die Verbindungen des Aethers mit den Säuren verhalten sich gegen Chlor ähnlich wie der Aether für sich, nur mit dem Unterschied, dafs die Säuren, wenn sie selbst durch Chlor keine Veränderung erfahren, oder das neue Produkt, was durch die Einwirkung des Chlors daraus gebildet wird, mit der aus dem Aether entstehenden Chlorverbindung zusammen vereinigt bleiben.

Oxalsäures Aethyloxid erleidet durch Chlor keine Veränderung; essigsäures Aethyloxid giebt damit eine Verbindung, welche nach der Formel  $C_6H_{12}O_4Cl_4$  zusammengesetzt ist; sie besteht aus wasserfreier Essigsäure und Acetyloxichlorid, der aus dem Aether entstandenen Chlorverbindung  $C_4H_6O_5 + C_4H_6OCl_4$ .

Durch die Einwirkung des Chlors auf benzoësaures Aethyloxid werden 6 At. Chlor aufgenommen, aber nur 4 At. Wasserstoff abgeschieden; es entsteht ein Körper, den man als eine Verbindung von 1 At. Benzoylchlorid mit der Chlorverbindung des Aethers betrachten kann  $BzCl_2 + C_4H_6OCl_4$ .

Das Benzoylchlorid entstand hier offenbar durch die gegenseitige Zersetzung von 1 Atom der durch die Einwirkung des Chlors auf die Basis (den Aether) entstandenen Salzsäure, welche im Entstehungsmoment, mit der wasserfreien Benzoesäure in Berührung, sich damit in Wasser und Benzoylchlorid umsetzte.

Wird der Aether, bei stets steigender Erwärmung, der fortgesetzten Einwirkung des Chlors unterworfen, so bleibt zuletzt eine schwere ölartige Flüssigkeit, welche von Wasser und Kalilauge nicht angegriffen wird; sie besitzt einen aromatischen dem festen Chlorkohlenstoff ähnlichen Geruch und wird durch Vitriolöl nicht geschwärzt; damit destillirt schwärzt sich die Säure, es entwickelt sich Salzsäure, der grösste Theil des Körpers scheint aber unverändert überzugehen; er siedet bei  $139^\circ$  und besitzt ein spec. Gewicht von 1,611.

In einer Auflösung von Kali in Alkohol löst er sich auf, es scheidet sich reichlich Chlorkalium aus, und aus der darüber schwimmenden Flüssigkeit schlägt Wasser einen neuen ölartigen Körper nieder.

Setzt man Aethylchlorür in einem passenden Apparate mit Chlorgas dem Sonnenlichte aus, so bemerkt man unter Freiwerden von Salzsäure eine heftige Einwirkung. Das Aethylchlorid wird in eine neue eigenthümliche Flüssigkeit verwandelt, deren Eigenschaften, Geruch etc. sehr ähnlich sind dem Oel des ölbildenden Gases; ihre Zusammensetzung und spec. Gewicht im Gaszustande sind genau die nemlichen wie die der eben genannten Verbindung, aber ihre chemischen Eigenschaften weichen ganz-

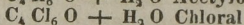
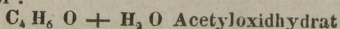
lich davon ab, sie siedet nämlich bei  $65^{\circ}$  und läßt sich über Kalium und mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat ohne Veränderung destilliren; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_4H_5Cl_4$  ausgedrückt; seiner Bildung nach entsteht dieser Körper aus Aethylchlorür  $C_4H_{10}Cl_2$ , indem 2 At. Wasserstoff darin ersetzt werden durch 2 At. Chlor.

Läßt man auf diesen Körper aufs neue Chlorgas im Sonnenlicht einwirken, so erhält man eine Reihe von Chlorverbindungen sehr merkwürdiger Art; das erste Produkt, was man daraus erhält, ist eine nach Art der Essigsäure zusammengesetzte Flüssigkeit, in welcher der Sauerstoff ersetzt ist durch ein Aequivalent von Chlor, ihre Formel ist  $C_4H_5Cl_6$ ; wir bezeichnen sie als *Acetylchlorid*; sie siedet bei  $75^{\circ}$ , das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,61.

Die Formel des zweiten Produktes ist  $C_4H_4Cl_8$ , es siedet bei  $102^{\circ}$ , das spec. Gewicht im Gaszustande ist 5,79. Das dritte enthält  $C_4H_2Cl_{10}$  und das vierte und letzte Produkt dieser Einwirkung ist Chlorkohlenstoff  $C_2Cl_2$ , worin also aller Wasserstoff des Aethyls ersetzt ist durch Chlor (*Regnault*).

### Chlor und Alkohol.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol wird *Chloral* gebildet. Seiner Zusammensetzung nach ist das Chloral *Acetyloxidhydrat* (Aldehyd), in welchem der Wasserstoff des Acetyloxids ersetzt ist durch seine Aequivalente an Chlor:



Bei seiner Bildung wird demnach der Alkohol durch Entziehung von 4 At. Wasserstoff, welche mit 4 At. Chlor Salzsäure bilden, in *Acetyloxidhydrat* verwandelt, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in Chloral übergeht. Versuche, das Aldehyd direkt durch Behandlung mit Chlor in Chloral zu verwandeln, haben kein befriedigendes Resultat gegeben, indem die Bestandtheile dieses Körpers sich schnell in andere Materien umsetzen. Man erhält Gemenge von Chloral mit anderen chlorhaltigen Produkten.

Wasserhaltiger Alkohol liefert je nach dem Grad seiner Verdünnung verschiedene Produkte: mit 10—12 Th. Wasser verdünnt, entsteht durch die Einwirkung des Chlors lediglich *Aldehyd* und *Salzsäure*; bei einem Ueberschuss von Chlor geht ein Theil des Aldehyds in Essigsäure über.

Weingeist von 80—85 p. c. Alkoholgehalt liefert beim Sättigen mit Chlor den sogenannten *schweren Salzäther*.

### Chloral. Formel: $C_4H_2Cl_6O_2$ .

*Darstellung.* Man leitet in reinen, vollkommen wasserfreien, Alkohol trocknes Chlorgas, anfänglich bei Abkühlung, zuletzt unter fortgesetzter Erwärmung des Alkohols, solange sich noch Chlorwasserstoffsäure oder Aethylchlorid entwickelt. Man kann den Alkohol in eine tubulirte Retorte bringen, durch deren Tubulus das Chlor eingeleitet wird; man läßt das Chlorgas durch concentrirte Schwefelsäure streichen, die man von Zeit zu Zeit wechselt, um es von allem Wasserdampf zu befreien. Die Retorte umgibt man anfänglich mit kaltem Wasser, später befördert man die Einwirkung durch gelinde Wärme. In den Hals der Retorte setzt man ein langes Glasrohr ein, was inwendig bis in den Bauch der Retorte reicht, nach aussen ist es zur Hinwegführung der Salzsäure nach aufwärts gebogen; in diesem Rohr verdichtet sich der Alkohol oder ein Theil des neugebildeten Produktes und fließt wieder in die Retorte zurück. Es bedarf einer sehr langen Zeit, um mäßige Quantitäten Alkohols vollständig zu zerlegen. Sobald das Chlor, selbst beim Sieden, ungeändert durch die Flüssigkeit hindurchgeht, ist die Operation beendigt; meistens erstarrt alsdann der Rückstand nach dem Erkalten zu einer weißen kristallinischen Masse (*Chloralhydrat*). Man schmilzt sie bei gelinder Wärme und bringt sie in ein verschließbares Gefäß, was das zwei- bis dreifache Volumen

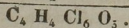
Schwefelsäurehydrat enthält, und schüttelt sie damit, um eine innige Mischung zu bewerkstelligen. Bei gelinder Erwärmung dieser Mischung im Wasserbade scheidet sich unreines Chloral, in Gestalt einer über der Schwefelsäure schwimmenden farblosen Schicht, ab. Sie wird abgenommen und für sich eine Zeitlang im Sieden erhalten, um freie Salzsäure und Alkohol auszutreiben, sodann zur Befreiung von Wasser mit einem gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat der Destillation unterworfen. Das Destillat besteht aus Chloral, welches nur noch freie Salzsäure enthält; es wird nun zur völligen Reinigung über fein pulverisirten gebrannten Kalk rectificirt; man unterbricht die Destillation, sobald der Kalk in der Retorte nicht mehr von der Flüssigkeit bedeckt erscheint. Das Uebergehende ist reines Chloral.

*Eigenschaften.* Oelartige, leichtflüssige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringend angenehmem Geruch; reizt die Augen zu Thränen; von anfänglich gering fettartigem, später ätzendem Geschmack; macht auf Papier einen bald verschwindenden Fleck; sein spec. Gewicht ist bei  $18^{\circ}$  = 1,502; siedet bei  $94^{\circ}$  und destillirt unverändert; leitet man die Dämpfe von Chloral über erhitzten Kalk oder Baryt, so werden diese Materien glühend, es entwickelt sich Kohlenoxidgas unter Abscheidung von Kohle und das Oxid findet sich in Chlormetall verwandelt; es mischt sich mit Aether und Alkohol, löst in der Wärme Schwefel, Phosphor und Iod, wie es scheint ohne Veränderung, auf.

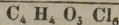
*Chloralhydrat.* Besteht nach der Analyse von *Dumas* aus 1 At. Chloral und 2 At. Wasser. Chloral mit wenig Wasser zusammengebracht löst sich anfänglich darin auf und erstarrt nach einigen Augenblicken damit zu einer farblosen, durchscheinenden, nadelförmig kristallinischen Masse, welche in mehr Wasser vollkommen löslich ist, und daraus durch Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure in großen rhomboidalen Kristallen wieder erhalten wird. Die Entstehung dieses Hydrats bei der Darstellung des Chlorals beruht auf der Einwirkung der entstandenen Salzsäure auf den vorhandenen unzersetzten Alkohol, wodurch Wasser und Aethylchlorür gebildet wird. Die Auflösung des Chlorals in Wasser besitzt den Geruch und Geschmack des Chlorals, sie ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, mischt sich ohne Trübung mit salpetersaurem Silberoxid, erleidet durch Kochen mit Quecksilberoxid keine Veränderung.

Das trockne Chloralhydrat kann der Destillation ohne Veränderung unterworfen werden. Mit kaustischen Alkalien erwärmt zerlegt sich das Chloralhydrat in Formylchlorid, Chloralkalimetall und in Ameisensäure Alkalien.

Wenn zu 1 At. Chloral  $C_4 H_2 Cl_6 O_2$  die Elemente von  
1 At. Wasser  $H_2 O$  treten, so hat man



Diese Formel entspricht 1 At. Ameisensäure  $C_2 H_2 O_3$   
und 1 At. Formylchlorid  $C_2 H_2 Cl_6$



Das Chlormetall, was sich neben dem Ameisensauren Alkali bildet, scheint ein secundäres Zersetzungsprodukt des Formylchlorids zu seyn. Bei einem direkten Versuch verhielt sich die Menge des Chlors in dem Chlormetall zu dem des Chlorals, aus dem es entsteht, wie 1:6, und auf 1 At. Chlormetall erhielt man 2,15 At. Ameisensaures Alkali. Hieraus geht hervor, dafs aus 6 At. Chloral und 10 At. Alkali 3 At. Chloralkalimetall, 7 At. Ameisensaures Alkali und 5 At. Formylchlorid gebildet wurden.

Das Chloral kann ohne Veränderung ebensowenig aufbewahrt werden wie der Aldehyd; es erstarrt nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer weissen, durchscheinenden, porzellanartigen Masse, dem sog. unlöslichen Chloral; diese Verwandlung geht vor sich in offenen oder hermetisch verschlossenen Gefäßen, man bemerkt dabei keine Gasentwicklung und keine Gewichtszunahme.

Dieser Körper entsteht besonders leicht, wenn der mit Chlor bei der Darstellung des Chlorals gesättigte Alkohol, mit Schwefelsäure vermischt, in offenen Gefäßen ruhig stehen gelassen wird; die über der Schwefelsäure schwimmende ölartige Schicht erstarrt sehr bald zu diesem unlöslichen Chloral und das völlige Festwerden derselben giebt selbst ein gutes Mittel ab, um die fortgeschrittene oder beendigte Zersetzung des Alkohols zu beobachten.

Durch Waschen mit Wasser scheint dieser weisse Körper eine Zersetzung zu erleiden; das Wasser nimmt eine saure Reaction an, mit Alkohol und Wasser gewaschen trocknet er zu einem weissen, fettig anzuühlenden Pulver aus, was einen schwachen ätherartigen Geruch behält; in diesem Zustande ist er höchst schwerlöslich im Wasser, Alkohol und Aether; durch Salpetersäure unter Aufbrausen zersetzbar. Für sich oder mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen geht eine klare farblose Flüssigkeit über, welche den Geruch und die Eigenschaften des Chlorals besitzt und nach einiger Zeit wieder unkristallinisch erstarrt. In ätzenden Alkalien ist er löslich und wird darin zersetzt; es entsteht hierbei Ameisensäure und je nach der Concentration der Kalilauge mehr oder weniger Formylchlorid. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bemerkt man kein Formylchlorid, in diesem Fall scheint sich ein anderes Produkt zu erzeugen, was sich in dem Kali mit brauner Farbe löst.

Der Art seiner Bildung nach muß das unlösliche Chloral dieselbe Zusammensetzung haben wie das Chloral, und zu diesem in derselben Beziehung stehen wie das Metaldehyd oder Elaldehyd zu dem Aldehyd. Die Differenzen, welche sich in der Analyse dieses Körpers zu erkennen gegeben haben, scheinen diese Ansicht übrigens nicht zu bestätigen, wenn man nicht annimmt, daß die Behandlung mit Wasser oder Alkohol eine Veränderung in der Zusammensetzung bedingt habe. Die von *Dumas* und *J. L.* angestellten Analysen gaben 67,74 — 67,1 Chlor, 17,6 — 17,75 Kohlenstoff, 1,16 — 1,10 Wasserstoff und 14 — 13,44 Sauerstoff. *Dumas* entwickelt hieraus die Formel  $C_{12}Cl_{16}H_8O_7$ , wonach er aus 3 At. Chloral entstanden seyn kann, von welchem sich nach dem Hinzutreten von 2 At. Wasser 2 Atome Chlor getrennt haben.

### Chloracetylsäure. $C_4Cl_6O_3 + aq.$

Von *Dumas* entdeckt. — *Bildung*: Bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäurehydrat wird der Wasserstoff der Essigsäure hinweggenommen und ersetzt durch seine Aequivalente an Chlor, das Hydratwasser bleibt in der neuen Verbindung. — *Darstellung*: Man setzt reines Essigsäurehydrat der Einwirkung von trockenem Chlorgas im Sonnenlichte aus, indem man in Flaschen von 5 — 6 Liter die Essigsäure schüttet und verschließt (auf 1 Litre Chlor 0,8 — 0,9 Grm. Essigsäure). Nach 24 Stunden finden sich die Wände des Gefäßes mit rhomboedrischen Blättern und Kristallvegetationen bedeckt; man läßt die Flaschen einige Stunden lang offen stehen und erhält durch Ausspülen mit wenig Wasser eine concentrirte Lösung von Chloracetylsäure, welche freie Salz-, Oxal- und Essigsäure und Wasser enthält. Diese Auflösung läßt man in der Leere neben Schaa-len mit trockenem Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure verdampfen, wo zuerst Oxalsäure, später Chloracetylsäure kristallisiren; die letzten Mutterlaugen destillirt man mit wasserfreier Phosphorsäure, welche das Wasser zurückbehält und die Oxalsäure zersetzt; zuerst geht Essigsäure zuletzt Chloracetylsäure über, die man von anhängender Essigsäure vollkommen befreit, indem man die Kristalle, in Fließpapier eingewickelt, 24 Stunden lang im luftleeren Raume läßt; die Essigsäure wird von dem Papier eingesaugt und die Kristalle sind reine Chloracetylsäure. — *Eigenschaften*: Farblose rhomboedrische Blätter und Nadeln, von schwachem Geruch und ätzendem Geschmack, sehr zerfließlich in feuchter Luft, bleicht und zerstört die Haut, blasenziehend. Der Dampf der erhitzten Säure ist sehr reizend, erstickend, und fällt den Athmungsorganen höchst beschwerlich; die Auflösung röthet die blauen Pflanzenfarben und besitzt keine bleichen-

den Eigenschaften; die Kristalle schmelzen bei  $45-46^\circ$  und werden erst bei  $42^\circ$  und niedriger wieder fest; Siedpunkt  $195-200^\circ$ ; das specifische Gewicht der geschmolzenen Säure ist bei  $46^\circ$  1,617; mit überschüssigen Alkalien erwärmt bietet diese Säure eine der schönsten Transformationen dar, sie zerlegt sich in Formylchlorid und kohlen saure Alkalien, oder man erhält Chlormetall, ameisen saures und kohlen saures Alkali.

### Chloracetylsaure Salze.

Die Chloracetylsäure verbindet sich mit Basen, indem ihr Hydratwasser ersetzt wird durch ein Aequivalent der Base; alle Salze dieser Säure sind löslich und besitzen in ihrem äusseren Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den essig sauren Salzen; ähnlich wie diese bei überschüssigen Alkalien zerlegt werden und sich bräunen, so zersetzen sich die chloracetylsauren Salze, obwohl mit gröfserer Leichtigkeit; die Säure vereinigt sich mit Ammoniak und mit dem Aethyloxid.

*Chloracetylsaures Ammoniak*;  $C_4Cl_6O_3$ ,  $AdH_4O + 4aq$ . Dieses Salz krystallisirt beim Abdampfen der mit Aetzammoniak neutralisirten Säure an der Luft; mit überschüssigem Ammoniak erwärmt zerlegt sich die Säure, es destillirt Formylchlorid und kohlen saures Ammoniak über; Chloracetylsäure enthält nemlich die Elemente von 1 At. Formylchlorid und 2 At. Kohlen säure,  $C_4Cl_6H_2O_4 = C_2O_4 + C_2H_2Cl_2$ .

*Chloracetylsaures Aethyloxid*;  $C_4Cl_6O_3$ ,  $AcO$ . — *Darstellung*: Durch Destillation eines chloracetylsauren Alkali's oder von Chloracetylsäure mit Schwefelsäure und Alkohol. Zusatz von Wasser zu dem Destillat scheidet die Aethyloxidverbindung in Gestalt eines schweren, farblosen Oels ab, sehr ähnlich in seinem Geruche dem sogenannten schweren Salzäther.

*Chloracetylsaures Silberoxid*;  $C_4Cl_6O_3$ ,  $AgO$ . — Durch Auflösen von Silberoxid in der concentrirten wässerigen Säure und Abdampfen im luftleeren Raum bei Abschluss des Lichtes erhält man glänzende Blätter oder kristallinische Körner dieses Salzes; es ist wenig im Wasser löslich und verpufft beim Erhitzen; mit Alkohol benetzt bleibt nach dem Abbreunen des Alkohols reines Chlorsilber.

*Chloracetylsaures Kali*;  $C_4Cl_6O_3$ ,  $KO + aq$ . — Durch Sättigen der Säure mit kohlen saurem Kali und freiwilliges Abdampfen erhält man das Salz in seidenartigen feinen Kristallen, welche in trockner Luft unveränderlich sind, in feuchter zerfliefsen. Zersetzt sich mit einer schwachen Explosion beim Erhitzen; mit einem Ueberschufs von Kalilauge gekocht erhält man, indem der gröfste Theil des Formylchlorids zersetzt wird, Chlorkalium, ameisen saures und kohlen saures Kali.

### Schwerer Salzäther.

Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich den öligen Körper, welcher von Scheele durch Destillation von Schwefelsäure, Braunstein, Kochsalz und Alkohol erhalten wurde, und der zurückbleibt oder den man erhält, wenn wasserhaltiger Alkohol in der Kälte mit Chlor gesättigt, mit Wasser vermischt und der sich abscheidende ölige Körper solange damit gewaschen wird, bis sich nichts mehr davon löst. Dieses Produkt von niemals gleichbleibender Zusammensetzung hat Eingang in den Arzneischatz gefunden, und macht, in Weingeist gelöst, den Hauptbestandtheil des *Spiritus muriatico-aethereus* aus. Man erhält von dieser Materie die gröfste Ausbeute, wenn der mit Chlorkalk gesättigte Alkohol mit seinem doppelten Volumen Wasser vermischt, ohne Absonderung des niederfallenden ölartigen Körpers, über sein halbes Gewicht Manganhyperoxid rectificirt wird.

Der Braunstein löst sich in der sauren Flüssigkeit zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit auf, die sich nach einigen Augenblicken unter heftiger Erhitzung braun färbt. Es ist gut, die Mischung, welche sich zuweilen mit rother Flamme entzündet, bei diesem Zeitpunkte von aussen stark ab-

zukühlen. Sobald keine Einwirkung mehr bemerkbar ist, wird sie der Destillation unterworfen. Man erhält ein, an Wasser, Weingeist und Essigäther reiches, Destillat, unter welchem sich eine ölartige Schicht absetzt, welche nach dem Waschen mit Wasser, von welchem er keine Veränderung mehr erfährt, den reinen schweren Salzäther darstellt.

Zu Ende der Destillation, wenn der Rückstand trocken wird, setzen sich in dem Halse der Retorte Kristalle von Chlorkohlenstoff an. Der sog. schwere Salzäther ist farblos, von aromatischem Geruch, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure wird er unter Entwicklung von Salzsäure geschwärzt, er siedet bei  $112 - 125^{\circ}$  C., sein spec. Gewicht ist 1,227, löslich in jedem Verhältniß in Weingeist. Mit Kalihydrat erwärmt zerlegt er sich mit heftiger Wärmeentwicklung, es destillirt ein anderer chlorhaltiger ölartiger Körper über, welcher bei  $104^{\circ}$  siedet und ein spec. Gewicht von 1,074 besitzt. Bei dem Kali bleibt hierbei eine braune harzähnliche Materie zurück.

§. 143. Den chlorätherhaltigen Weingeist (versüßten Salzgeist) erhält man, wenn einem Gemenge von 4 Th. Kochsalz, 8 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Braunstein, 4 Th. Weingeist zugesetzt, und bei gelinder Hitze  $\frac{4}{5}$  des angewendeten Weingeistes überdestillirt werden. Dem Destillat setzt man, wenn es sauer ist, unter Schütteln, wässriges einfach kohlensaures Kali zu, bis es nicht mehr Lackmus röthet, gießt den Geist von der wässrigen Flüssigkeit ab und rectificirt ihn in gelinder Wärme. Hierbei wird aber der Chloräther leicht zersetzt oder wesentlich verändert, und das Produkt ist etwas anderes, als wenn Chloräther geradezu mit Alkohol vermischt wird. Auch kann man reinen Chloräther in 8 Theilen Weingeist lösen. — Die *Eigenschaften* des versüßten Salzgeistes sind denen des schweren Salzöls ähnlich. Er ist farblos durchsichtig, leichtflüssig wie Weingeist, von 0,835 bis 0,840 spec. Gewicht; hat den Geruch und Geschmack des schweren Salzäthers und verhält sich überhaupt als ein Gemisch von schwerem Salzäther und Weingeist.

Seine *Güte* erkennt man an dem reinen, stark ätherartigen Geruch und Geschmack. Mit 3 — 4 Theilen Wasser gemischt, muß er sich trüben und etwas schweren Salzäther fallen lassen. Darf nicht Lackmus röthen, die geistige Guajactinctur nicht blau färben, und muß sich in gelinder Wärme vollständig verflüchtigen.

*Medicinische Anwendung*: Man gibt den versüßten Salzgeist innerlich in Tropfen und Mixturen. — Wird auch äusserlich zu Einreibungen gebraucht.

Die ölige Flüssigkeit, welche beim Vermischen des kalt mit Chlor gesättigten Alkohols niederfällt, enthält eine große Menge Acetyloxichlorid, was sich bei Behandlung mit Wasser in Salzsäure und Essigsäure zerlegt; sie enthält ferner eine Chlorverbindung, die sich mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure zu zerlegen scheint. Wie man leicht bemerkt, bedarf die Entwicklung der hierbei vorgehenden Veränderungen einer gründlichen Untersuchung, welche in diesem Augenblicke noch fehlt.

### Bromal.

Von Löwig beschrieben. Formel:  $C_4 Br_6 O + H_2 O$ .

*Darstellung*. In 1 Theil mit Eis umgebenen Alkohol gießt man nach und nach 13,8 Brom in kleinen Portionen, indem man stets mit dem Hinzufügen einer neuen Menge wartet, bis das vorher zugesetzte verschwunden ist. Man setzt nun der Mischung das dreifache Volumen concentrirter Schwefelsäure zu und destillirt, wo im Anfang Bromwasserstoffsäure, freies Brom und Aethylbromid, zuletzt reines Bromal übergehen. Zur

weiteren Reinigung bedient man sich des bei Chloral beschriebenen Verfahrens. — *Eigenschaften*: Oelartige, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, scharfen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch und scharfem, ätzendem Geschmack; von 3,34 spec. Gewicht; siedet über 100°; es ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und in Wasser, Alkohol und Aether löslich; durch Chlor und rauchende Salpetersäure wird es zersetzt; Schwefel und Phosphor lösen sich darin auf. Mit ätzenden Alkalien zerlegt es sich in ameisensaures Alkali und Formylbromid.

*Bromalhydrat*. Eine Auflösung von Bromal in Wasser giebt bei langsamem Verdunsten an der Luft große, regelmäßige, farblose, durchsichtige, kampherartige Kristalle, ähnlich in ihrer Form dem schwefelsauren Kupferoxid; sie sind bei gelinder Wärme schmelzbar und enthalten auf 1 At. Bromal 4 At. Wasser, mithin 2 At. mehr als das Chloralhydrat (*Löwig*). Bei Behandlung des Aethers mit Brom entsteht, nach *Löwig*, Bromwasserstoffsäure, Aethylbromid, Ameisensäure und ein dem schweren Salzäther analoger Körper, der sog. schwere Bromäther, ferner Bromal. Unterwirft man diese Mischung der Destillation bei gelinder Wärme, so gehen die genannten Produkte bis auf Bromal über, welches noch schweren Bromäther beigemischt enthält. Dieser Rückstand, mit Wasser übergossen, gibt das Bromal an das Wasser ab, während schwerer Bromäther sich abscheidet. Dieser Körper, von dem es *Löwig* ungewiss läßt, ob er eine für sich bestehende Verbindung oder ein Gemenge mehrerer ist, ist sehr flüchtig, von angenehmem, durchdringendem Geruch und süßem Geschmack, von starkem Lichtbrechungsvermögen, schwerer wie concentrirte Schwefelsäure; mit Kalilauge behandelt und über Aetzkalk rectificirt, ist er ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird er in Brom und in eine andere flüchtige, ölartige Flüssigkeit zersetzt. Mit Kalilauge erwärmt zerfällt er in Formylbromid, Bromkalium und ameisensaures Kali. Nach *Löwig's* Analyse besteht er aus  $C_4 Br_6 H_8 O_5$ .

### Iod und Alkohol.

Iod löst sich in reinem oder verdünntem Alkohol mit tief braunrother Farbe, ohne eine bemerkbare Wirkung zu äussern. Wird diese Flüssigkeit mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt, so entfärbt sie sich, es entsteht Iodkalium, Ameisensäure und *Formyliodid*. Eine ölähnliche, iodhaltige Flüssigkeit, deren Natur und Zusammensetzung unbekannt ist, erhält man nach *Johnston*, wenn zu starker Salpetersäure nach und nach eine concentrirte Lösung von Iod in Alkohol und Iodpulver zugesetzt wird, solange dies geschehen kann, ohne daß sich die Flüssigkeit färbt. Beim Erkalten scheidet sich eine ölartige, leicht zersetzbare Flüssigkeit von 1,34 spec. Gewicht ab. An der Luft und im Sonnenlicht färbt sie sich braun, auf 70° erwärmt geht ein ätherartiges Liquidum über, während eine braune Masse bleibt, welche bei 144° Iod entläßt, unter Rücklassung von Kohle. Durch Kali wird diese Materie zerlegt.

Mischt man nach *Aimé* in einer Flasche 4 Th. Alkohol mit 1 Th. Iod und fügt 1 Th. rauchende Salpetersäure hinzu, und überläßt dieses Gemenge lose verschlossen sich selbst, so scheidet sich auf dem Boden des Gefäßes, nachdem alles Iod verschwunden ist, eine ölartige Flüssigkeit ab, welche mit Wasser gewaschen und über kohlen-sauren Kalk und Chlorcalcium destillirt reiner erhalten wird. Die ätherische Flüssigkeit geht hierbei zuerst über, später Wasser und Alkohol.

Diese Materie soll dem Chloral ähnlich riechen und durch Alkalien auf analoge Art zersetzt werden. Unter Wasser aufbewahrt setzen sich nach *Aimé* weiße nadelförmige Kristalle ab. Man sieht, daß man so gut wie nichts über die Natur dieses Körpers weiß.

### Chlorcyanäther.

Leitet man durch eine gesättigte Auflösung von Cyanquecksilber in Alkohol einen Strom trocknes Chlorgas, so destillirt eine ölartige Flüssig-



keit über von 1,12 spec. Gewicht, welche unter  $50^{\circ}$  siedet, leicht entzündlich ist und mit rother Flamme brennt; sie besitzt einen die Augen angreifenden Geruch, wird bei Berührung mit Wasser und Ammoniak zersetzt, mit letzterem unter Entwicklung von Gas. Nach *Aimé*, welcher diese Verbindung entdeckt hat, soll die Formel  $C_2Cl_2, 2AeO$  ihre Zusammensetzung ausdrücken, was höchst unwahrscheinlich ist.

*Produkte der Zersetzung des Alkohols von ungewisser Constitution.*

Es ist unter dem Namen *öbildendes Gas* in dem Früheren sehr häufig ein Körper erwähnt worden, welcher als constantes Zersetzungsprodukt des Alkohols durch ein Uebermaafs von Schwefelsäure erzeugt wird. Dieser Körper bestehe der Analyse nach aus Kohlenstoff und Wasserstoff, die zu gleichen *Aequivalenten* miteinander verbunden sind; er zeichnet sich vor ähnlichen Verbindungen durch seine Fähigkeit aus, sich mit andern einfachen sowohl als zusammengesetzten Körpern zu vereinigen; sein Name ist von einer dieser Verbindungen, welche eine öartige Beschaffenheit hat, hergeleitet worden. *Berzelius* bezeichnet ihn mit *Elayl*. Wenn man das chemische Verhalten dieses Körpers ins Auge faßt, so wird es äusserst wahrscheinlich, dafs die Formel  $C_4H_6 + H_2$  seiner Constitution am nächsten kommt. Sie giebt, wie es scheint, ein helles Licht über die Ursache seiner Fähigkeit, Verbindungen einzugehen; eine Eigenschaft, welche andere Kohlenwasserstoffverbindungen nicht besitzen, und ein klares Bild über das Verhalten dieser Verbindungen unter Umständen, wo sie zersetzt werden. In der bezeichneten Form wäre dieses Gas die Wasserstoffverbindung des Acetyls, correspondirend in seiner Zusammensetzung mit dem Acetyloxid, sein Symbol würde hiernach  $AcH_2$  seyn. Wir nennen diesen Körper *Acetylwasserstoff* oder *Hydracetyl*.

Man erhält das Hydracetyl rein, wenn 1 Theil Alkohol mit 6—7 Th. concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird; es entwickelt sich anfänglich Aether, sodann schwefelsaures Aethyloxid-Aetherol, später kommt ein Gemenge von gleichen Raumtheilen schwefeliger Säure und Hydracetylgas; die Mischung schwärzt sich bei diesem Zeitpunkte und nimmt eine gallertartige Beschaffenheit an. Zur Reinigung des Hydracetylgases leitet man es zuerst durch Kalkmilch, welche die schwefelige Säure aufnimmt, sodann durch eine Flasche mit Schwefelsäurehydrat, von welcher der begleitende Aether, Wasser und Alkoholdampf aufgenommen wird.

Das reine Hydracetyl besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist brennbar mit hell leuchtender Flamme; es ist in Wasser, concentrirter Schwefelsäure, Alkohol und Aether nur in sehr geringer Menge löslich. Beim Zusammenbringen mit Chlorgas verdichten sich gleiche Volumina zu einer ölähnlichen, ätherartigen Flüssigkeit, dem *chlorwasserstoffsäuren Chloracetyl* oder dem sog. *Öel des öbildenden Gases*; es verbindet sich mit Brom und Iod; es vereinigt sich mit wasserfreier Schwefelsäure. Wird ein Gemenge von 2 Vol. Chlorgas mit 1 Vol. Chloracetylgas rasch in einem offenen Gefäfs mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, so tritt Entzündung mit rother Flamme ohne Explosion ein, es entsteht Salzsäure, und Kohle wird in dicken Flocken als Kienrufs niedergeschlagen.

*Acetylchlorür*;  $C_2H_2Cl_2$ ; Symb.:  $AcCl_2$ . Wenn chlorwasserstoffsäures Acetylchlorür in einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat mehrere Tage bei einer niederen Temperatur sich selbst überlassen bleibt, so zerlegt sich die Salzsäure dieser Verbindung mit dem Kali in Wasser und Chlorkalium, was sich kristallinisch absetzt, und in *Acetylchlorid*, was in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Bei gelinder Erwärmung entwickelt sich das Acetylchlorür als Gas, dem Weingeist- und Wasserdampf beigemischt sind. Leitet man die sich bei Erwärmung entwickelnden Dämpfe durch concentrirte Schwefelsäure, so geht Acetylchlorür un-

zersetzt hindurch, während Weingeist und Wasser bei der Schwefelsäure zurückbleiben.

Das Acetylchlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von knoblauchartigem Geruch, es ist schwierig entzündlich und brennt mit trüber rother, am Saume wie bei allen Chlorverbindungen grün gefärbter, Flamme; sein spec. Gewicht im Gaszustande ist 2,166; bei  $-17^{\circ}$  verdichtet es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Kalium zerlegt das Gas, wenn es darin erhitzt wird, es entsteht Chlorkalium, es schlägt sich Kohle nieder und es entwickelt sich Naphthalin, was sich in Kristallen ansetzt.

Leitet man das Gas von Acetylchlorür durch einen mit Antimonperchlorid angefüllten Apparat, so wird es davon vollständig und mit Wärmeentwicklung absorbirt. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine ätherische Flüssigkeit ab, welche ein Gemenge von Acetylchlorür-Chlorwasserstoff mit einer neuen Verbindung ist, die nach ihrer Formel ebenso wie eine früher erwähnte als Essigsäure betrachtet werden kann, in welcher der Sauerstoff ersetzt ist durch seine Aequivalente an Chlor  $C_4H_6Cl_6$ , nach der Zersetzung aber, die sie durch Kali erleidet, muß ihre Zusammensetzung durch  $C_4H_4Cl_4 + Cl_2H_2$  ausgedrückt werden. Bis  $115^{\circ}$  erwärmt geht alles Acetylchlorür-Chlorwasserstoff über, bei dieser Temperatur destillirt die neue Verbindung rein. Sie ist farblos, dünnflüssig, von 1,422 spec. Gewicht. Das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,75. Mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat der Destillation unterworfen, zerlegt sie sich in Chlorkalium, Wasser und eine neue bei  $30^{\circ}$  siedende flüchtige Flüssigkeit, welche nach der Formel  $C_4H_4Cl_4$  zusammengesetzt ist; das spec. Gewicht des Gases der letzteren ist 3,34. Nach der Formel  $C_2H_2Cl_2$  wäre dieser Körper die niedrigste Chlorstufe des Formyls, oder des Radikals der Ameisensäure, wir bezeichnen ihn mit *Formylchlorür* (*Regnault*).

*Acetylchlorid*. Als eine Verbindung von Acetyl mit Chlor, welche der Essigsäure entspricht, läßt sich wahrscheinlicher Weise der Körper betrachten, den *Regnault* durch die Einwirkung des Chlors auf Acetylchlorür erhalten hat (siehe S. 768.).

*Acetylbromür*;  $C_4H_6Br_2$ ;  $AcBr_2$ . Seine Darstellung ist die nemliche, wie die des Acetylchlorürs, wenn statt des chlorwasserstoffsäuren Acetylchlorürs die entsprechende Bromverbindung derselben Zersetzungsweise unterworfen wird. Das Acetylbromür ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls gasförmig und besitzt einen ähnlichen Geruch und Eigenschaften wie das Acetylchlorür, es kann aber in einem niederen Kältegrade flüssig erhalten werden. Sein spec. Gewicht im Gaszustande ist 3,691.

*Acetylchlorür-Chlorwasserstoff*. *Synon.*: Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker. Formel:  $C_4H_6Cl_2$ ,  $Cl_2H_2$ . Symb.  $AcCl_2$ ,  $Cl_2H_2$ . Entdeckt von *Deimann*, *Troostwyk*, *Lauwerenburgh* und *Vrolich*. Gewöhnlich wird dieser Körper auf die Weise dargestellt, daß man Hydracetyl und feuchtes Chlorgas in einer großen Flasche zusammentreten läßt (trocknes Chlorgas und Hydracetyl gas vereinigen sich nach *Regnault* nicht miteinander); es ist aber bequemer, sich hierzu des Antimonsuperchlorids zu bedienen, was man erhält, wenn man Spießglanzbutter bei gelinder Wärme schmilzt und solange trocknes Chlorgas durchleitet, bis selbst bei starker Abkühlung nichts mehr absorbirt wird. In dieses Antimonsuperchlorid leitet man ölbildendes Gas (Hydracetyl) solange noch Aufnahme bemerkbar ist, man unterwirft die gesättigte Flüssigkeit alsdann der Destillation, wo Acetylchlorür-Chlorwasserstoff übergeht; das überdestillirende wird solange aufgefangen, als es mit Wasser gemischt noch eine ätherartige Flüssigkeit absondert (*Wöhler*).

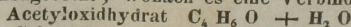
Die erhaltene Verbindung ist unrein; sie wird mit Wasser destillirt, von dem mit übergehendem Wasser geschieden, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und der Destillation im Wasserbade unterworfen. Diese letztere Operation wiederholt man so oft, bis die rückbleibende Schwefelsäure nicht mehr geschwärzt und keine Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure mehr bei der Destillation bemerkbar ist. Nach dem Waschen

mit Wasser und ruhigen Stehen über Chlorcalcium erhält man das Oel rein und wasserfrei.

Das Acetylchlorür-Chlorwasserstoff ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, von angenehmem, ätherartigem Geruch und süßlichem Geschmack; sein Siedpunkt ist  $82,4^{\circ}$  C.; das spec. Gewicht seines Dampfes ist 3,4484. Wird durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Destillation über Kalihydrat, in dem es unlöslich ist, nicht verändert; es ist entzündlich und brennt mit leuchtender, grünesäumter, rausender Flamme. Wasser ertheilt es seinen Geruch, ohne davon bemerklich gelöst zu werden; mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar. In Ammoniakgas verdampft soll es in allen Verhältnissen und ein brennbares, nicht weiter untersuchtes, Gas zerlegt werden. In einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol zerlegt es sich allmählig in Chlorkalium und in Acetylchlorür. Mit Kalium erwärmt entwickelt es Wasserstoffgas und Acetylchlorürgas.

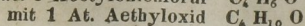
Chlogas wird von diesem Körper leicht aufgenommen; er wird grünlich-gelb und nimmt einen erstickenden Geruch an. Beim Erwärmen entwickelt sich Salzsäure und es erzeugen sich neue an Chlor reichere Verbindungen. Wird das Oel lange Zeit bei steigender Erwärmung der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und alsdann der Destillation unterworfen, so geht der unveränderte Körper im Anfang über, bei  $115^{\circ}$  destillirt die vorhererwähnte Verbindung  $C_4H_4Cl_4 + Cl_2H_2$  über; bei  $135^{\circ}$  erhält man einen neuen, nach der Formel  $C_4H_4Cl_8$  zusammengesetzten Körper, den man als das zweite Chlorid des *Formyls*, als *Formylchlorid* ansehen kann  $C_2H_2Cl_4$ . Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors bei Mitwirkung des Tageslichtes, oder schneller bei Sonnenlicht, geht die letztere Verbindung in Chlorkohlenstoff über; diese Verwandlung findet statt, indem die an Chlor weniger reichen Flüssigkeiten in Formylchlorid übergehen, in welchem zuletzt aller Wasserstoff durch seine Aequivalente an Chlor ersetzt wird.  $C_2H_2Cl_4$  gibt mit  $4Cl - 1$  At. Chlorkohlenstoff  $C_2Cl_6$  und 2 At. Salzsäure  $Cl_2H_2$ . Bei der Bildung des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs, gleichgültig ob es durch Zusammenbringen der Gase oder des Hydracetyls mit Antimonperchlorid dargestellt worden, erzeugt sich stets eine gewisse Menge Salzsäure, deren Bildung sich dadurch erklärt, dafs das Hydracetyl, was sich beim Erhitzen von Alkohol mit einem Uebermafs von Schwefelsäure entwickelt, stets Kohlenoxidgas enthält, welches die Bildung von Chlorkohlensäure und, bei Gegenwart von Wasser, die Entstehung von Kohlensäure und Salzsäure bedingt. Sodann erklärt sich die Bildung der Salzsäure durch die gleichzeitige Entstehung der anderen beschriebenen Produkte, welche reicher an Chlor sind und die weniger Wasserstoff enthalten, als das Acetylchlorür-Chlorwasserstoff. Enthält das Hydracetylgas beigemischten Aetherdampf und Alkoholdampf, so ist die Einmischung des Acetyloxichlorids (von *Malaguti*) unvermeidlich. Dieses letztere wird durch Destillation mit Wasser, wobei Salzsäure, Essigsäure und Essigäther übergehen, zerstört.

Unter dem Namen *Chloretheral* beschrieb *D'Arcet* ein Produkt der Einwirkung des Chlors auf Aether- und Alkoholdampf-haltiges Hydracetyl-gas; man erhält es bei fortgesetzten Rectifikationen des rohen Oels für sich. Wenn die Temperatur in der Retorte bis auf  $180^{\circ}$  gestiegen ist, geht dieses Produkt in reinem Zustande über. Es stellt ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum dar von eigenthümlichem, süßlichem Geruch, sehr verschieden übrigens von dem des Acetylchlorür-Chlorwasserstoffs. Es ist entzündlich und brennt mit grüner, leuchtender Flamme. Durch Wasser, Alkalien und Schwefelsäure wird es zersetzt. Dieser Körper, welcher ein genaueres Studium verdient, ist nach *D'Arcet* nach der Formel  $C_4H_8OCl_4$  zusammengesetzt, wonach es eine Verbindung seyn kann von



mit Acetylchlorür-Chlorwasserstoff  $C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$

oder von *Malaguti's* Acetyloxichlorür  $C_4H_8O + Cl_4$



**Acetylbromür-Bromwasserstoff**;  $C_4H_6Br_2 + Br_2H_2$ . Symb.  $AcBr_2, Br_2H_2$ . Von *Serullas* zuerst dargestellt.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Brom mit Hydracetyl gas zusammenbringt, solange noch davon absorbiert wird. Die Produkte, die sich hierbei bilden, sind von ähnlicher Beschaffenheit wie bei der Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung. Die Reindarstellung geschieht auf dieselbe Weise. Der Acetylbromür-Bromwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch und süßlichem, kühnendem Geschmack, von 2,164 spec. Gewicht bei  $21^\circ C.$ ; er siedet bei  $129,5^\circ$  und wird bei  $-15^\circ$  kristallinisch, fest und kampherartig. Sein chemisches Verhalten gleicht in allen Stücken dem Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, nur mit dem Unterschiede, daß er nicht, wie dieser, sich in Bromkohlenstoff durch Einwirkung von überschüssigem Brom verwandeln läßt.

**Acetyljodür-Iodwasserstoff**;  $C_4H_6I_2 + I_2H_2$ ; Symb.  $Ac_2I_2, I_2H_2$ .

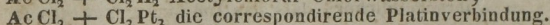
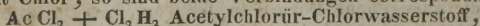
Bei dieser Verbindung ist es ihrem abweichenden Verhalten wegen zweifelhaft, ob die angegebene Formel in der That ihre Constitution ausdrückt; es ist wahrscheinlicher, daß das Jod sich gegen das Hydracetyl gas verhält wie gegen Ammoniak, mit welchem es seiner geringen Verwandtschaft zum Wasserstoff wegen eine Verbindung eingeht, ohne Iodwasserstoffsäure zu bilden; hiernach würde seine Formel seyn  $AcH_2 + 2I_2$ .

Man erhält diese Verbindung nach *Regnault* am besten, wenn man Iod in einem passenden Gefäße auf  $50 - 60^\circ$  erhitzt und reines Hydracetyl gas hineinleitet, bis alles Iod in einen gelben oder weißen pulverförmigen Körper verwandelt ist. Das überschüssige Iod nimmt man durch Waschen mit Kalilauge hinweg. Die reine Verbindung ist farblos, kristallinisch, von durchdringend ätherartigem Geruch, sie ist schwerer als concentrirte Schwefelsäure, schmilzt bei  $79^\circ$  und erstarrt zu einer aus gelblichen Nadeln bestehenden Masse; an der Luft oder im luftleeren Raume erhitzt wird sie unter Freiwerden von Iod zersetzt, in einem Strom von Hydracetyl gas ist sie hingegen in weißen Nadeln sublimirbar. Zerlegt sich beim Aufbewahren, wobei sie gelb wird. Sie ist schwer verbrennlich, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure hat in der Kälte keine Wirkung darauf, in der Wärme hingegen tritt Zersetzung ein. Chlor und Brom zerlegen sie unter Bildung von Iodchlorid oder -Bromid und den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen des Hydracetyls. Concentrirte Kalilauge zerlegt sie in der Wärme, mit Kalihydrat und Alkohol erwärmt entwickelt sich Hydracetyl gas, es entsteht Iodkalium und andere nicht untersuchte Produkte.

**Acetyl-Unterschwefelsäure**;  $Ac, S_2O_5 + aq$  oder  $AcH_2, 2SO_3$ . Von *Regnault* entdeckt. — Hydracetyl gas wird von wasserfreier Schwefelsäure mit großer Begierde und heftiger Wärmeentwicklung ohne Schwärzung absorbiert; sie verliert hierdurch die Fähigkeit, an der Luft zu rauchen, und verwandelt sich in einen weißen, in langen Nadeln kristallisirten Körper, welcher bei  $80^\circ$  schmilzt und sublimirbar ist. Bei der Auflösung dieses Körpers in Wasser verwandelt er sich, durch die Aufnahme von 2 At. Wasser, in das *Hydrat der Isäthionsäure*  $C_4H_{10}O_2, S_2O_5$ . Ammoniakgas wird von der Acetyl-Unterschwefelsäure mit Begierde absorbiert; bei gelindem Erhitzen tritt Entzündung mit einer schwachen Explosion ein, wodurch die Verbindung zerstört und in eine schwarze Masse verwandelt wird.

**Acetylplatin-Platinchlorid**. Formel:  $C_4H_6Pt_2Cl_4$  oder  $AcPt, PtCl_4$  oder  $AcCl_2, Cl_2Pt_2$ . — Die erste Beobachtung dieser Verbindung gehört *Berzelius* an; sie ist später von *Zeise* näher untersucht und beschrieben worden; sie entsteht bei der Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol, neben Acetyloxidhydrat (Aldehyd) und Aethylchlorür (leichtem Salzäther). Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich ohne Schwierigkeit, wenn man sich an die zahllosen Zersetzungsweisen erinnert, wo Aethyloxid (Aether) oder Aethyloxidhydrat zerlegt wird in Hydracetyl (ölbildendes Gas) und

andere Produkte. Es ist nun höchst wahrscheinlich, daß durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol das Aethyloxid des Alkohols in Wasser und Hydracetyl ( $H_2O$  und  $AcH_2$ ) zerfällt, welches letztere sich mit Platinchlorid zerlegt in Acetylplatinchlorür, Salzsäure und freies Chlor. Durch die Einwirkung der Salzsäure, in dem Moment ihres Freiwerdens, auf den Alkohol entsteht Aethylchlorür, und durch die Einwirkung des freien Chlors auf denselben Körper Acetyloxidhydrat (Aldehyd). Man kann annehmen, daß 3 At. Aethyloxid in dem Alkohol sich zerlegen mit 4 At. Platinchlorid in 1 At. Acetyloxidhydrat (Aldehyd), 1 At. Wasser, 2 At. Acetylplatinchlorür und 8 At. Salzsäure. Es ist erwähnt worden, daß Hydracetyl von Antimonsuperchlorid mit Leichtigkeit und in großer Menge aufgenommen wird. Bei der Destillation trennt sich die neue Verbindung in Antimonchlorür, welches zurückbleibt, und in Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, welcher übergeht. Denkt man sich in dem letzteren die Chlorwasserstoffsäure ersetzt durch eine gleichatomige Verbindung von Platin mit Chlor, so sind beide Verbindungen correspondirend.



Wenn man sich erinnert, daß durch die direkte Verbindung des Hydracetyls mit wasserfreier Schwefelsäure derselbe Körper (Isäthionsäure) gebildet wird, der durch die Einwirkung derselben Schwefelsäure auf Aether entsteht, so kann man nun über den Vorgang der Zersetzung mit Platinchlorid keinen Zweifel hegen. Nach der Ansicht von Zeise, dem man die Analyse dieser Verbindungen verdankt, ist dieser Körper eine Verbindung von Acetylwasserstoff mit Platinchlorür  $AcH_2$ ,  $Pt_2Cl_4$ ; seine Bildung erklärt sich hiernach, insofern 2 At. Aethyloxid aus dem Alkohol mit 1 At. Platinchlorid sich zerlegen würden in 1 At. Wasser, 1 At. der Platinverbindung  $C_4H_8Pt_2Cl_4$ , 1 At. Aldehyd und 4 At. Salzsäure.

Nach Malaguti's Meinung enthält die Platinverbindung Acetyloxid in Verbindung mit Platinchlorür;  $AcO + Pt_2Cl_4$ . 1 At. Platinchlorid würde sich nach ihm mit 1 At. Aethyloxid zerlegen in 4 At. Salzsäure und 1 At. Acetyloxid-Platinchlorür. Nach den letzten von Zeise bekannt gemachten Analysen scheint aber die Abwesenheit von allem Sauerstoff in den Doppelverbindungen, die dieser Körper mit andern Chlormetallen eingeht, erwiesen zu seyn.

Man erhält das Acetyl-Platinchlorür rein, wenn man seine Verbindung mit Chlorammonium oder Chlorkalium, in wenig Wasser gelöst, so lange mit Platinchlorid vermischt, als sich noch Platinsalmiak oder Platinkaliumchlorid niederschlägt, und die erhaltene gelbe Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure bei Abhaltung des Lichts abdampft. Man erhält eine honiggelbe gummiähnliche Masse, welche im Licht geschwärzt wird; sie wird an der Luft nicht feucht und beim Erhitzen für sich zerlegt in Salzsäure und brennbare Gase; es bleibt im Rückstand kohlehaltiges Platin. Diese Verbindung löst sich langsam in Wasser und Alkohol, die Auflösungen besitzen eine saure Reaction, die wässerige zersetzt sich von selbst beim Aufbewahren, beim Kochen geht diese Zersetzung rasch vor sich, es bildet sich ein schwarzer Niederschlag und Salzsäure und es entwickelt sich ein brennbares Gas. Zusatz von freien Mineralsäuren verhindert oder verlangsamt diese Zersetzung. Eine Auflösung von Platinchlorid in Alkohol enthält stets eine gewisse Menge von dieser Verbindung; sie zerlegt sich von selbst beim Aufbewahren in metallisches Platin, Aldehyd, Essigsäure und Salzäther. (Ettling.)

Ein dünner Ueberzug der weingeistigen Lösung auf Glas oder Porzellan eingetrocknet hinterläßt nach dem Glühen eine spiegelglänzende metallische Schicht von Platin, welche sehr festhaftet.

Die Auflösung des Acetylplatinchlorürs mit Magnesiahydrat digerirt, gibt Chlormagnesium, was in Auflösung bleibt, und einen schleimigen, braunrauen Niederschlag, welcher allmählich schwarz und dicht wird. Wird der Ueberschufs von Bittererde mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, so bleibt ein schwarzes Pulver, welches trocken erhitzt mit Explosion abbrennt, unter Rücklassung von metallischem Platin. Es ist mög-

lich, daß dieser Körper eine Verbindung ist von Acetyl mit 2 At. Platin-oxidul oder von Acetylplatin mit Platinoxid, correspondirend in seiner Zusammensetzung mit der Chlorverbindung. Derselbe Körper, obwohl vielleicht mit mehr Platin verbunden, scheint sich bei gelinder Digestion von Platinchlorür mit Alkohol zu bilden, wo er als schweres, körniges, schwarzes Pulver zurückbleibt, welches beim Erhitzen im trocknen Zustande ebenfalls verpufft, und das die Eigenschaft, Sauerstoff und andere Gase zu absorbiren, Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, im höchsten Grade besitzt.

*Acetyl-Platinchlorür-Chlorkalium*;  $\text{AcPt}_2\text{Cl}_4, \text{Cl}_2\text{K}$ . Von *Berzelius* entdeckt. — *Darstellung*: Reines, von Salpetersäure freies Platinchlorid wird in Alkohol mit Zusatz von etwas Salzsäure und ( $\frac{1}{3}$  von dem Gewicht des Platinchlorids) Chlornatrium gelöst und damit mehrere Stunden lang bei Siedhitze digerirt, der Alkohol wird durch Destillation entfernt und der Rückstand mit kohlensaurem Kali gesättigt, bei gelinder Wärme zur Kristallisation abgedampft, wo die Doppelverbindung des Acetylplatinchlorürs mit Chlorkalium kristallisirt; man reinigt die Kristalle durch neue Kristallisationen. — *Eigenschaften*: Citrongelbe, regelmäßige, durchscheinende Prismen, welche bei  $100^\circ$  4,625 p. c. (2 Atome) Kristallwasser verlieren, wobei sie undurchsichtig werden; es löst sich in 5 Th. warmen Wassers, schwieriger in kaltem; in Alkohol ist es ebenfalls löslich; die Auflösung besitzt einen zusammenziehenden metallischen Geschmack, röthet Lackmus und wird bei  $90^\circ$  unter Abscheidung von Platin und Bildung von freier Salzsäure, welche das noch übrige Salz vor weiterer Zersetzung schützt, zersetzt. Trocken an einer Flamme erhitzt, entzündet sich das Salz und brennt mit Funkensprühen unter Rücklassung von Platin. Im Sonnenlicht färbt es sich grünlich, zuletzt schwarz. In trockenem Wasserstoffgas und Chlorgas erwärmt zerlegt es sich ebenfalls, bei Anwendung des letzteren bemerkt man die Bildung von *Kohlenstoffchlorid*  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Mit salpetersaurem Silberoxid vermischt erhält man einen weissen Platin-, Silber- und Chlor-haltigen Niederschlag, beim Erwärmen der rückständigen Silberhaltigen Flüssigkeit entsteht eine neue Fällung.

Mit *Chlornatrium* und *Salmiak* bildet das Acetylplatinchlorür der Kaliumverbindung in der Zusammensetzung correspondirende Doppelverbindungen.

*Acetyl-Platinchlorür-Ammoniak*;  $\text{AcPt}_2\text{Cl}_4 + \text{N}_2\text{H}_6$ . Auflösungen von einer der beschriebenen Doppelverbindungen geben mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak versetzt citrongelbe Niederschläge, welche diese Verbindung darstellen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, die Auflösung kann ohne Zersetzung nicht abgedampft werden, sie löst sich in Alkohol und bleibt nach dem Verdampfen desselben unverändert zurück. Wird durch das Sonnenlicht und Wärme zersetzt. Kali entwickelt daraus Ammoniak.

### *Zersetzungsprodukte der Essigsäure und der essig-sauren Salze.*

#### *Aceton, seine Verbindungen und Zersetzungsprodukte.*

Treibt man die Dämpfe von concentrirter Essigsäure durch eine mäsig glühende Porzellanröhre oder Röhre von Eisen, so wird sie vollständig, ohne Absatz von Kohle, in eine flüchtige, brennbare Flüssigkeit (*Aceton*) und in Gasarten zerlegt, welche Gemenge von Kohlenoxidgas, Kohlen-säure und Kohlenwasserstoff sind. In einer die dunkle Rothglühhitze übersteigende Temperatur zerlegt sich die Essigsäure in ein brenzlich riechendes, braun gefärbtes Oel und in brennbare Gasarten unter Absatz von Kohle. Unterwirft man ein essigsaures Salz, dessen Basis ein Metalloxyd ist, was in der Glühhitze Kohlen-säure zurückbehält, essigsaures Natron, Kali, Baryt, der trocknen Destillation, so zerlegt es sich in ein zurückbleibendes kohlen-saures Salz und in Aceton. Bei Oxiden, welche die



sirt, bis ihr Siedpunkt constant bleibt. — *Eigenschaften*: Wasserhelle, farblose Flüssigkeit, von durchdringendem, eigenthümlichem, etwas brenzlichem Geruch, von 0,7921 spec. Gewicht, siedet bei  $55,6^{\circ}$  C., das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 2,022 (*Dumas*).

Das Aceton besitzt einen heissenden, pfeffermünzähnlichen Geschmack, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss; aus der wässerigen Mischung scheidet sich Aceton ab, wenn sie mit Kalihydrat, Chlorcalcium und anderen Salzen in Berührung gebracht wird, die sich im Aceton nicht lösen. Aus einer alkoholischen Auflösung von Chlorcalcium scheidet sich das Chlorcalcium kristallinisch ab, wenn sie mit hinreichendem Aceton gemischt wird.

Bei Berührung von Aetzalkalien mit Luft und Aceton wird Sauerstoffgas mit Schnelligkeit absorhirt und unter andern nicht untersuchten Produkten ein brauner harzähnlicher Körper gebildet. Mit unterchlorigsaurem Kalk erwärmt zerlegt es sich unter Bildung von Kohlensäure in Formylchlorid. Durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure erleidet das Aceton eine Zersetzung.

Das Aceton ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Bei der Darstellung des Acetons bildet sich als secundäres Zersetzungsprodukt, namentlich bei der Destillation von unreinen, brenzlich öligen, essigsauren Salzen, ein ölarziges Produkt, was bei den Rectifikationen des Acetons im Destillirgefäße bleibt. Es ist von *Kane* analysirt und mit dem unpassenden Namen *Dumasin* belegt worden. Der Geruch dieses brenzlichen Oels ist unangenehm, der Geschmack brennend, es siedet bei  $120^{\circ}$ , ist im unreinen Zustande braun, im reinen farblos; seine Zusammensetzung wird durch die Formel  $C_{10}H_{16}O$  ausgedrückt, das spec. Gewicht seines Dampfes ist 5,204, wonach seine Formel 2 Vol. entspricht.

Ueber die chemische Natur des Acetons ist man nicht im Klaren; es enthält die Elemente von 1 At. kohlensaurem Aethyloxid plus 1 At. Hydracetyl (ölbildendem Gas)  $C_2H_4O_2$  oder von 1 At. essigsaurem Aethyloxid plus 1 At. Hydracetyl. Nach *Kane* ist das Aceton ein dem Alkohol ähnlicher Körper, nämlich das Hydrat eines organischen Oxids, welches nach der Formel  $C_6H_{10}O + H_2O$  zusammengesetzt ist.

Durch Destillation des Acetons mit rauchender Schwefelsäure erhielt derselbe, neben einer Menge von andern Produkten, schwefeliger Säure etc., einen Körper, den er nach der Formel  $C_6H_8$  (oder vielleicht nach einer richtigern Berechnung der Resultate seiner Analyse nach der Formel  $C_{12}H_{18}$ ) zusammengesetzt fand. *Kane* nennt diesen Körper *Mesitylen*.

Durch Behandlung mit Phosphorchlorid entstand eine Verbindung  $C_6H_{10}Cl_2$  (*Mesitylchlorid*), welche mit Kalilauge sich in Chlorkalium und einen neuen Körper  $C_6H_{10}O$  (*Mesityloxid*) zerlegte, welcher von dem Aceton auf eine ähnliche Weise abweicht, wie der Alkohol vom Aether, insofern er die Elemente des Acetons minus 1 At. Wasser enthält. Durch Sättigung einer Mischung von Aceton und rauchender Schwefelsäure mit Kalk erhielt er eigenthümliche Salze, welche die Elemente der Schwefelsäure und des Mesityloxids,  $C_6H_{10}O$ , enthielten. Der theoretische Ausdruck der Versuche von *Kane*, welche denen von *Dumas* und *Peligo*t über das Cetyl nachgebildet sind, scheint aber der wahren Constitution des Acetons nicht zu entsprechen.

Die Ansicht über die Constitution des Alkohols, als des Hydrats eines organischen Oxids von basischen Eigenschaften, erhält die bestimmteste Richtung dadurch, daß der Aether, wenn er aus einer seiner Verbindungen abgeschieden wird, die Fähigkeit besitzt, Wasser wieder aufzunehmen und damit wieder Alkohol zu bilden. Aus keiner der von *Kane* beschriebenen Verbindungen, welche aus Aceton dargestellt sind, ist man aber im Stande das Aceton wiederherzustellen. Der Aether ist ein Oxid, weil er sich mit Säuren zu gleichen Atomgewichten verbindet; er bildet Doppelsalze, worin 1 Atom Säure von dem Aethyloxid, das andere Atom von einem Metalloxid neutralisirt ist. Weder das Aceton noch das Mesityloxid gehen Verbindungen ähnlicher Art ein. In den Verbindungen des sogenannten Mesityloxids mit Schwefelsäure hat die Säure ihre ganze



Sättigungscapacität unverändert beibehalten; das Mesityloxid kann darum nicht als Basis, sondern muß in dem nemlichen Zustande darin vorhanden seyn, wie die Benzoesäure in der Benzoeunterschwefelsäure. In dem *Metaceton* hat ferner *Fremy* einen Körper beschrieben, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Mesityloxid *Kane's* besitzt, aber sehr wesentlich durch seine Eigenschaften davon abweicht. Es ist gänzlich unerforscht, in welcher chemischen Beziehung beide zu dem Aceton stehen.

Wir begnügen uns, diese von *Kane* entdeckten Verbindungen zu beschreiben, ohne die Ansichten zu theilen, nach welchen sie benannt wurden.

**Mesitylen.** Formel:  $C_6H_8$ . — **Darstellung:** Aceton wird mit  $\frac{1}{2}$  Vol. rauchender Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Auf dem Destillat, welches reich an Essigsäure ist, schwimmt ein gelbliches Oel, was mit Wasser gewaschen, sodann rectificirt wird. Die ersten übergehenden Portionen enthalten Aceton, was sich im Wasserbade entfernen läßt; bei  $135,5^\circ$  (dem Siedpunkte des Mesitylens) destillirt der neue Körper rein über, zuletzt kommt eine andere Materie von ähnlicher Beschaffenheit, aber höherem Siedpunkt. — **Eigenschaften:** Farblose, öartige Flüssigkeit von mildem Knoblauchgeruch, leichter als Wasser, entzündlich, mit weißer, rufsender Flamme verbrennend, wird nicht von Alkalien angegriffen, verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor ähnlich dem Benzol. Enthält nach seiner Formel die Elemente von 2 At. Aceton minus 2 At. Wasser, was seine Bildung erklärt. (*Kane* erhielt im Mittel von drei Analysen 89,602 Kohle und 10,41 Wasserstoff, die Formel  $C_6H_8$  gibt 90,19 C und 9,81 H.)

**Mesitylovid.** Formel:  $C_6H_{10}O$ . — **Darstellung:** Man versetzt eine Auflösung von Mesitylchlorid in Alkohol mit Aetzkali so lange, bis alkalische Reaction bemerkbar ist, und mischt die Flüssigkeit mit ihrem 6 bis 8fachen Volumen Wasser. Die sich abscheidende öartige Flüssigkeit wird abgenommen und durch Rectifikation und Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt. — **Eigenschaften:** Klare, farblose Flüssigkeit von aromatischem, der Pfeffermünze ähnlichen Geruch; sie siedet bei  $120^\circ$ , ist leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender rufsender Flamme.

**Mesitylchlorid.** Formel:  $C_6H_{10}Cl_2$ . — Kann nicht durch direkte Einwirkung von Salzsäure auf Aceton oder auf die vorherbeschriebene Verbindung erhalten werden. Sättigt man Aceton mit salzsaurem Gas, so erhält man eine dunkelgefärbte, sehr schwere Flüssigkeit, welche mit Wasser in Berührung oder durch Destillation in Salzsäure, Aceton und andere Produkte zerfällt. — **Darstellung:** Man setzt 2 Th. Phosphorchlorid in kleinen Portionen zu 1 Theil Aceton, mit der Vorsicht, letzteres mit kaltem Wasser zu umgeben, und vermischt die Auflösung mit 3 — 4 Volumen Wasser, wo sich Mesitylchlorid abscheidet. Es wird mit wenig Wasser gewaschen und durch Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt. — **Eigenschaften:** Oelartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, wird durch die Wärme in Salzsäure und Mesitylen (?) zersetzt. Unter vielen Analysen lieferte nur eine mit der Theorie übereinstimmende Resultate, sie gab 47,27 Kohlenstoff, 6,76 Wasserstoff und 45,88 Chlor.

**Mesityljodid** kann, wiewohl niemals rein, durch Zusammenbringen von Iod, Phosphor und Aceton erhalten werden. Bei der Destillation einer solchen Mischung geht Iodwasserstoffsäure und eine schwere, durch freies Iod braungefärbte, öartige Flüssigkeit über, von dem Geruch des Aethyljodids; mit verdünnter Kalilauge wird sie farblos, färbt sich aber schnell wieder bei Einwirkung der Luft; wird wie das Mesitylchlorid durch Wärme zerlegt. Der Rückstand der Destillation enthält *Mesitylunterphosphorige Säure* und eine andere in gelben glänzenden Schuppen sich absetzende Iodhaltige Substanz, die *Kane Pteyljodid* nennt.

**Mesityloxid-Platinchlorür.** *Metacechlorplatin* nach *Zeise*. Formel nach *Zeise*:  $C_6H_{10}O, PtCl_2$ . Mit diesem Namen kann man einen Körper

bezeichnen, der von *Zeise* durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Aceton zuerst erhalten worden ist. 1 Theil Platinchlorid in  $2\frac{1}{2}$  Aceton gelöst giebt bei der Destillation und Cohobation Salzsäure und einen ätherartigen Körper, welche übergehen, und einen sauren, braungefärbten Rückstand, welcher die neue Verbindung neben andern harz- oder theerartigen Produkten enthält. Zur Darstellung derselben wird der Rückstand mit Wasser oftmals ausgewaschen, wo ein brauner, pechartiger Körper ungelöst zurückbleibt, welchen *Zeise* *Platinharz* nennt. Die wässerigen Auflösungen, oder das Waschwasser, trüben sich nach einiger Zeit, es bilden sich darin, vom Boden des Gefäßes an, eine Menge gelber Kristalle, welche die Verbindung darstellen; verdampft man die Flüssigkeit, aus der sie sich abgesetzt haben, im luftleeren Raume über Schwefelsäure und behandelt den Rückstand wie vorher, so erhält man noch mehr davon. Durch Auflösung und Kristallisation aus salzsäurehaltigem und reinem Aceton wird er frei von braunfärbenden Materien erhalten.

Die Verbindung ist schwefelgelb und stellt sich in kleinen nicht bestimmbaren Kristallen dar, fast geruchlos, verliert bei  $100^\circ$  und im Vacuo nichts am Gewicht, verbrennt an der Luft erhitzt mit grüner Flamme und hinterläßt silberweißes Platin; in einer Retorte erhitzt erhält man Salzsäure, einen eigenthümlich riechenden Dampf, der sich zu einem öligen Körper condensirt; es bleibt kohlehaltiges Platin. In Wasser ist er wenig mit gelber Farbe löslich, die Auflösung wird beim Kochen zersetzt; in Alkohol wenig, in Aether unlöslich. Löst sich in kochender Salzsäure ohne Veränderung, in Kalilauge mit brauner, in Chlorkalium und Kochsalzlösung mit gelber Farbe.

Die Mutterlauge, aus der sich die Kristalle des Mesityl-Platinchlorürs abgesetzt haben, trübt sich bei der Destillation, es entsteht eine Gasentwicklung, und indem die Flüssigkeit klar und farblos wird, schlägt sich ein schwarzes flockiges Pulver nieder, was sich beim Erhitzen mit Explosion entzündet. *Zeise* nennt es *Pyraceptatin*. Das sog. Platinharz ist spröde wie Harz, von glasigem Bruch, pulverisirbar, in der Wärme weich und knetbar, verbrennt mit Flamme und hinterläßt Platin; löslich in Kalilauge und Aceton vollständig, in Aether und Alkohol theilweise. *Zeise* bezeichnet es mit *Chloraceptatin*.

### Verhalten des Acetons zu Sauerstoffsäuren.

#### Mesitylschwefelsäure.

Bei der Vermischung von Aceton mit 2 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure entsteht starke Erhitzung unter Entwicklung von schwefeliger Säure. Setzt man zu dieser Mischung Wasser und neutralisirt sie mit Baryt oder Kalk, so erhält man schwefelsauren Kalk oder Baryt und ein lösliches Kalk- oder Barytsalz. Das Kalksalz ist schwierig kristallisirbar, zértheilich, für sich erhitzt entzündet es sich und hinterläßt Gyps; von schwacher alkalischer Reaction, es ist nach der Formel  $\text{SO}_3, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  zusammengesetzt. Das Barytsalz kristallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, wird beim Erhitzen braun und hinterläßt nach der Calcination schwefelsauren Baryt; seine Formel ist  $\text{SO}_3, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}, \text{BaO}$ . Beim Erhitzen verliert das Kalksalz  $\frac{1}{2}$  At. Wasser.

Wird zu 2 Vol. Aceton 1 Vol. Vitriolöl gesetzt und diese Mischung nach dem Zusatz von Wasser mit Kalk neutralisirt, so erhält man ein neues Kalksalz, ähnlich dem beschriebenen, aber es enthält im kristallisirten Zustande auf dieselbe Menge von Schwefelsäure und Kalk doppelt soviel Aceton  $\text{SO}_3, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2, \text{CaO}$ .

Eine Isolirung der in diesen Salzen enthaltenen Säure gelang nicht; wird die Basis davon getrennt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen schwarz wird, freie Schwefelsäure enthält und nach schwefeliger Säure und Mesityloxid riecht.

Starke Salpetersäure, mit ihrem doppelten Volum Aceton gemischt und erwärmt, verursacht eine sehr heftige Zersetzung; wird diese durch äussere Abkühlung gemässigt und gießt man nach Beendigung der Reaction kaltes Wasser hinzu, so scheidet sich eine schwere, bläsgelbe Flüssigkeit ab, welche nach Kane zwei Materien enthält, wovon die eine dünnflüssig die andere dickflüssig ist. Bei stärkerer Einwirkung der Salpetersäure erzeugt sich vorzugsweise die letztere, welche Kane Mesityl-Aldehyd nennt, bei schwächerer die erstere, der er den Namen salpétrigsaurer Pteleyoxid gegeben hat. Kane vermuthet, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure 2 At. Sauerstoff derselben an 4 At. Wasserstoff des Acetons treten, wodurch 2 At. Wasser und die Verbindung  $N_2O_5 + C_6H_6O$  gebildet werden. Die Analyse gab darüber keinen Aufschluss. Das salpétrigsaurer Pteleyoxid ist schwerer wie Wasser und wird davon zersetzt; es löst sich in Alkalien mit brauner Farbe; Papier damit getränkt glimmt nach dem Trocknen beim Anzünden wie Feuerschwamm; in der Flamme einer Lampe erhitzt zerlegt es sich mit einer heftigen Explosion; kann ohne Zersetzung nicht destillirt werden, verträgt aber  $100^\circ$ , ohne zu verdampfen.

Das Mesitylaldehyd,  $C_6H_8O_2$ , entsteht, rein, wenn Mesitylen mit Salpetersäure gekocht wird, solange noch eine Einwirkung bemerkbar ist; es ist eine röthlichgelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, von süßlichem, durchdringendem Geruch, schwerlöslich in Wasser, leicht in Alkalien mit gelbbrauner Farbe, absorbirt trocknes Ammoniak, damit eine braune harzähnliche Masse bildend, die sich in Wasser löst und bei vorsichtigem Abdampfen Kristalle bildet; salpétrisaures Silberoxid wird bei Zusatz von Kalilauge davon gefällt und beim Erwärmen damit reducirt, eine Eigenschaft, welche allen nichtsauren organischen, löslichen Materien unter diesen Umständen angehört. Dieser Körper entsteht mithin nach Kane durch einfache Aufnahme von 2 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure, die an das Mesitylen treten, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

Gläserne Phosphorsäure (Metaphosphorsäure?) löst sich in Aceton unter Erhitzung und Bräunung; bei Neutralisation mit einer Basis erhält man ein lösliches Salz. Das Natronsalz kristallisirt in feinen rhomboidalen Tafeln, die an der Luft durch Verlust von Wasser undurchsichtig werden. Für sich erhitzt schmelzen sie in ihrem Kristallwasser, werden weifs, zuletzt schwarz, und hinterlassen 48,8 p. c. phosphorsaures Natron (pyrophosphorsaures Natron?).

Mesitylunterphosphorige Säure. Formel des Barytsalzes:  $P_2C_6H_{12}O_3$ , BaO. — Der Rückstand von der Destillation eines Gemenges von Iod, Aceton und Phosphor erstarrt, bei überschüssig vorhandenem Phosphor, zu einer Masse amianthähnlicher Kristalle, welche in Wasser löslich sind und damit von einer gelben kristallinischen Materie getrennt werden können, die sich mit hierbei erzeugt. Die wässrige Auflösung der weissen Kristalle schmeckt sauer und zugleich bitter; mit kohlensaurem Baryt neutralisirt giebt sie ein unlösliches und ein lösliches Salz, welches letztere nach der Concentration und Erkalten zu einer kristallinischen Masse gesetzt. Diese Masse ist ein Gemenge von Iodbarium mit mesitylunterphosphorigsaurem Baryt, welche beide durch Kochen mit Alkohol getrennt werden; es löst sich in diesem Falle das Iodbarium auf und die Mesitylverbindung bleibt zurück; sie hat durch diese Behandlung ihre Löslichkeit zum grossen Theil verloren und stellt weisse kristallinische Körner dar, welche ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind. Beim Erhitzen entzündet es sich, brennt mit reiner Phosphorflamme, der schwarze Rückstand wird bei der Calcination zu weifsem phosphorsaurem Baryt. Mit Salpetersäure erwärmt entsteht eine sehr heftige Reaction. Kane erhielt in der Analyse dieses Körpers 19,44 — 20,40 Kohlenstoff und 3,65 — 4,00 Wasserstoff. Der Phosphor wurde nicht bestimmt. Auf Iod wurde das Salz nicht untersucht. Durch Salpetersäure oxidirt gab es 74 — 75 p. c. phosphorsaurer Baryt, enthaltend 43,8 — 44 p. c. Baryt, woraus hervorgeht, dafs darin

auf 4 At. Baryt 6 At. Phosphor anstatt 8 At., wie in der Formel von Kane angenommen, enthalten sind. Der Formel nach sollte es enthalten 43,8 Baryt, 18 Phosphor, 21 Kohlenstoff, 3,5 Wasserstoff und 13,7 Sauerstoff. Nach Versuchen von *Plantamour* konnte diese Verbindung nicht wieder erhalten werden.

### Zersetzungsprodukte des Acetons und Mesitylens durch Chlor.

Aceton, durch welches man solange trocknes Chlorgas leitet, als noch Entwicklung von Salzsäure bemerklich ist, verwandelt sich in eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von unerträglich durchdringendem Geruch und 1,33 spec. Gewicht; auf die Haut gebracht zieht sie Blasen und siedet bei 126° (*Kane*), wobei sie unter Freiwerden von Salzsäure sich zersetzt. Durch Alkalien und concentrirte Schwefelsäure erleidet sie keine merkbare Veränderung. Nach der Analyse von *Dumas*, welche *Kane* bestätigt hat, drückt die Formel  $C_6H_8Cl_4O_2$  ihre Zusammensetzung aus, wonach sie in 100 Th. 28,86 Kohlenstoff, 3,13 Wasserstoff, 55,48 Chlor und 12,53 Sauerstoff enthält. (In einer nur einmal angestellten Analyse erhielt *J. L.* 28 Kohlenstoff, 2,8 Wasserstoff, 52,6 Chlor und 16 Sauerstoff.)

Diese Materie, welche *Kane* *Mesitylchlorat* nennt, löst sich in warmer überschüssiger Kalilauge, es entsteht Chlorkalium und eine Säure, welche lösliche Salze mit fast allen Metalloxiden liefert; sie ist nicht näher untersucht.

**Pteyleylchlorid.** Formel:  $C_6H_6Cl_2$ . — Leitet man Chlorgas in Mesitylen, so entweicht Salzsäure und der Rückstand erstarrt nach der Sättigung mit Chlor zu einer kristallinischen Masse; mit kochendem Aether behandelt löst sich das feste Produkt auf und kristallisirt daraus beim Erkalten. Die erhaltenen Kristalle sind *Pteyleylchlorid*; sie werden durch neue Kristallisationen gereinigt. Das *Pteyleylchlorid* ist in seiner äusseren Beschaffenheit den Krystallen des käuflichen schwefelsauren Chinins sehr ähnlich; es ist unlöslich im Wasser und unzersetzbar durch Kalihydrat, in wässriger oder alkoholischer Lösung; in einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt es sich ohne Zersetzung, und kann in trockenem Ammoniakgas ohne Veränderung sublimirt werden. *Kane's* Analyse lieferte ihm 49,15 bis 50,66 Kohle und 4,0 bis 4,34 Wasserstoff; das Chlor wurde nicht bestimmt. Der obigen Formel nach sollte dieser Körper 48,87 Kohle, 3,99 Wasserstoff und 47,14 Chlor enthalten. Es ist merkwürdig, daß Chlor und Salpetersäure sich verschieden gegen das Mesitylen verhalten.

*Pteyleyljodid* nennt *Kane* die gelbe glimmerähnliche Materie, welche bei der Wiederauflösung des Rückstandes von der Destillation von Aceton mit Phosphor und Iod erhalten wird; sie besitzt alle Eigenschaften des *Formyljodids*, mit dem einzigen Unterschied, daß sie nahe bei Glühhitze unverändert sublimirbar ist. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt.

Die Zusammensetzung der in dem Vorstehenden beschriebenen Verbindungen ist als der Ausdruck einer Vorstellung zu betrachten; sie verdienen ohne Ausnahme eine neue und gründlichere Untersuchung.

### Alkarsin.

**Synonyme:** *Cadet'sche Flüssigkeit.* Formel:  $C_4H_{12}OAs_2$ . (Nach *Dumas*  $C_4H_{12}As_2$ ) — **Darstellung:** Gleiche Gewichtstheile essigsaures Kali und arsenige Säure (1  $\mathcal{W}$  von jedem) werden im Sandbade in einer Glasretorte mit angefügttem mit Eis umgebenem Kühlapparate langsam bis zum Rothglühen erhitzt. Es entwickeln sich hierbei Kohlensäure und wenig brennbare Gase, es sublimirt Arsen und in der Vorlage schwimmen auf übergegangenem Arsen zwei Flüssigkeiten, von denen die untere Alkarsin und eine andere schwer flüchtige arsenhaltige Flüssigkeit enthält, die obere aus einer Auflösung von Alkarsin in Aceton, Wasser und Essigsäure besteht. Aus 500 Grm. arseniger Säure erhält man etwa 150 Grm. unreines Alkarsin. Zur Reinigung wird es von der oberen Schicht getrennt,

getrennt, mit Wasser geschüttelt und gewaschen, um es von allem Aceton und Essigsäure zu befreien, sodann über trocknes Kalihydrat in einer sauerstofffreien Atmosphäre rectificirt. Durch eine neue Destillation über Kalk oder Baryt erhält man es wasserfrei.

**Eigenschaften:** Farblose, wasserhelle, ätherartige Flüssigkeit von bedeutendem Lichtbrechungsvermögen (1,762), siedet nach einer annähernden Bestimmung bei etwa  $150^{\circ}$ , erstarrt unter  $-23^{\circ}$  zu weissen, seidenglänzenden Schuppen; das gefundene spec. Gewicht seines Dampfes ist 7,18. (Nach der Formel  $C_4H_{12}As_2O$  enthält 1 Vol. Alkarsindampf  $\frac{1}{2}$  Vol. Arsendampf, 2 Vol. Kohlenstoff, 6 Vol. Wasserstoff,  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff. Das berechnete spec. Gewicht sollte hiernach 7,828 seyn, nach der Formel  $C_4H_{12}As_2$  erhält man für 1 Vol. die Zahl 7,278.)

Der Geruch des Alkarsins erinnert an den des Arsenwasserstoffs, er ist im höchsten Grade widrig, sein Dampf reizt die Augen zu heftigem Thränen, auf die Haut gebracht verursacht es heftiges Jucken; der Geschmack ist dem Geruch ähnlich; innerlich genommen wirkt es als heftiges Gift.

In Wasser ist das Alkarsin wenig löslich, mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Bei freiem Zutritt der Luft oder Sauerstoff entzündet es sich von selbst und brennt mit einer blassen Flamme, weisse dicke Nebel bildend; in einem offenen Gefässe mit Wasser bedeckt verschwindet das Alkarsin nach und nach vollständig, in beiden Fällen wird als das bemerkenswertheste Produkt *Alkargen* gebildet; es löst sich in Kalilauge zu einer braunen Flüssigkeit, und in verdünnter Salpetersäure ohne Gasentwicklung, beim Erhitzen erfolgt Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure und in Chlorgas und Bromgas entzündet es sich. Phosphor, Schwefel und Iod lösen sich darin auf, das letztere zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich Kristalle absetzen, die bei Zusatz von mehr Iod verschwinden. Mit Schwefelsäurehydrat bildet es eine in feinen Nadeln kristallisirbare Verbindung, welche im Wasser löslich ist. Kalium damit zusammengebracht verliert nach einiger Zeit seinen metallischen Glanz, später entwickelt sich Gas und es entsteht ein dicker weisser Brei, beim Erhitzen erfolgt eine heftige Zersetzung mit Feuererscheinung. In einer Auflösung von Quecksilberchlorid löst es sich auf unter Bildung eines weissen dicken Niederschlags, der sich in der Wärme unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür löst und nach dem Erkalten in seidenglänzenden kristallinischen, in Wasser schwerlöslichen, Schuppen wieder niederfällt. Die wässrige Lösung bildet mit salpetersaurem Silberoxid einen kristallinischen salpetersäurehaltigen Niederschlag. Quecksilberoxid- und Quecksilberoxidsalze werden davon reducirt. Die Bildung von Alkargen bei Anwendung aller Mittel den Arsengehalt in der Analyse in Arsensäure zu verwandeln, und die Unzersetzbarkeit dieser Materie durch die nemlichen Substanzen, machte die Arsenbestimmung des Alkarsins unzuverlässig; *Bunsen* erhielt in einem Versuche nur 64,2 p. c. Diese Umstände sind die Ursachen des Zweifels, den man über seine Constitution hegen muss. Es verdient noch bemerkt zu werden, dass das Alkarsin nach der Formel  $C_{12}H_{56}As_6$  die Elemente von *Kane's* Mesityl ( $C_6H_{10}$ ), Mesitylen ( $C_6H_8$ ) und Arsenwasserstoff ( $3As_2H_6$ ) enthält.

**Chlorarsin.** Wahrscheinliche Formel:  $C_4H_{12}As_2Cl_2$  *Bunsen*. — Bei Destillation des Alkarsins mit Chlorwasserstoffsäure erhält man ein dünnflüssiges Fluidum, von höchst ekelhaftem Geruch, schwerer wie Wasser, welches bei  $109,3^{\circ}$  siedet und bei  $-41^{\circ}$  noch nicht fest wird. An der Luft erhitzt entzündet sich sein Dampf. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt es sich in der Luft in einen kristallisirbaren im Wasser löslichen Körper. In Chlorgas gebracht entzündet es sich; in Alkohol und Säuren löslich, von Aether und Wasser wird es nicht aufgenommen. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Salzsäure, mit Quecksilberchlorid vermischt entsteht eine in seidenglänzenden Blättchen kristallisirende Verbindung, dieselbe, welche das Alkarsin unter Ausscheidung von Quecksilber-

chlorür bildet. Mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat erwärmt entsteht Chlorkalium und eine ätherartige Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, welche große Aehnlichkeit mit Hydrarsin hat. Bei schwacher Erwärmung mit Kupferoxid wird das Chlorarsin zerlegt. Bei der Bildung des Chlorarsins bemerkt man einen zinnoberrothen nicht flüchtigen Körper, welcher geruchlos ist, beim Erhitzen mit Selengeruch verbrennt, mit Salpetersäure sich entzündet und von keinem Auflösungsmittel unzersetzt aufgenommen wird, (*Erytrarsin*).

*Sulpharsin* entsteht durch Zersetzung von Alkargen vermittelt Schwefelwasserstoff oder durch Destillation von Chlorarsin mit Schwefelbarium. Aetherartige, höchst übelriechende, wasserhelle Flüssigkeit, schwerer wie Wasser und darin nicht löslich.

*Iodarsin*, *Bromarsin*, *Fluorarsin*, *Cyanarsin* können durch Destillation der entsprechenden Wasserstoffsäuren mit Alkarsin erhalten werden.

*Alkargen*. Formel:  $C_4H_{14}As_2O_4 = AcO_3, As_2H_6 + aq$ , nach *Bunsen*  $C_4H_{14}As_2O_4$ . Entdeckt von *Bunsen*. — *Darstellung*: Man läßt zu Alkarsin Luft oder Sauerstoffgas sehr langsam Zutreten; es ist gut anfänglich stark abzukühlen, um die Heftigkeit der Verbrennung zu mäßigen; es entsteht Alkargen, was aus der Flüssigkeit kristallisirt, arsenige Säure und ein ätherartiges, im Wasser lösliches, flüchtiges Produkt von unerträglichem Geruche (*Hydrarsin*). Zu Ende dieser Oxidation erstarrt das Ganze zu einer weissen oder bräunlichen Masse. Sie wird mit kaltem Wasser übergossen, worin sich Alkarsin und Hydrarsin lösen, der größte Theil der arsenigen Säure bleibt ungelöst zurück. Die Auflösung wird abgedampft bis sie zu einer festen Masse geseht, durch starkes Pressen zwischen Löschpapier entfernt man den größten Theil des Hydrarsins, behandelt den trocknen Rückstand mit siedendem absoluten Alkohol, aus dessen gesättigter Lösung man nach dem Erkalten Kristalle erhält, die man von anhängendem Hydrarsin und arseniger Säure durch Pressen zwischen Löschpapier und durch neue Kristallisationen aus Alkohol oder mehrmaliges Abdampfen der wässerigen Auflösung im Wasserbade, wo Hydrarsin weggeht, reinigt. Die letzten Spuren von arseniger Säure entfernt man durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Eisenoxidhydrat in der Kälte und neue Kristallisationen des eisenoxidhaltigen Hydrarsins aus Alkohol. Aus den alkoholischen Mutterlaugen erhält man durch Zusatz von Aether eine neue Portion Kristalle.

*Eigenschaften*: Spröde, glasglänzende, vollkommen durchsichtige, farblose, wohlausgebildete, geschobene vierseitige Prismen, mit ungleicher, gegen die Seitenflächen schräg eingesetzter Zuschärfung; sie sind geruchlos, ohne hervorstechenden Geschmack, luftbeständig in trockner, zerfließlich in feuchter Luft, in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich, aus einer gesättigten heißen Auflösung in Alkohol durch Abkühlen kristallisirbar, in Aether unlöslich. Aus der alkoholischen Auflösung wird durch Aether Alkargen niedergeschlagen.

Das Alkargen besitzt eine schwach saure Reaction, verbindet sich mit den Alkalien zu gummiartigen, nicht in regelmäßigen Formen zu erhaltenden Verbindungen, löst Eisenoxidhydrat und Kupferoxidhydrat in der Wärme. Die Auflösungen werden beim Abdampfen wieder zersetzt, indem sich die Oxide davon trennen. Löslich in Schwefelsäurehydrat und daraus ohne Aenderung kristallisirbar, unzersetzbar durch wasserfreie Schwefelsäure. Durch Salpetersäure und Königswasser nur schwierig oxidirbar.

Das Alkargen schmilzt bei  $200^\circ$  unter theilweiser Zersetzung, und erstarrt in einer niederen Temperatur ( $90^\circ$ ) zu einer kristallinisch strahligen Masse; bei  $230^\circ$  bräunt es sich, stößt nach Alkarsin riechende Dämpfe aus und setzt Arsen und arsenige Säure ab.

Durch Behandlung mit Zinnchlorür, phosphorige und phosphatige Säure verwandelt es sich in Alkarsin unter Verlust von Wasser und Sauerstoff; durch Schwefelwasserstoff wird aus der wässerigen Lösung kein Schwefelarsen gefällt; sie trübt sich weißlich, es setzen sich beim Erwärmen

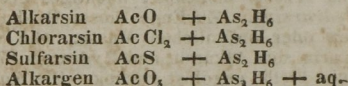
flartige Tropfen von Sulfarsin von starkem durchdringendem Lauchgeruch ab. Das Alkargen besitzt keine giftige Wirkung auf den Organismus.

berechnet		gefunden		berechnet		gefunden	
$C_4$	$= 305,6 - 17,84$	$C_4$	$= 305,6 - 16,67 - 16,97$				
$H_{14}$	$= 87,3 - 5,09$	$H_{14}$	$= 87,3 - 4,76 - 4,88$				
$O_4$	$= 400,0 - 23,36$	$O_4$	$= 500,0 - 27,28 - 27,43$				
$As_2$	$= 920,0 - 53,71$	$As_2$	$= 920 - 51,29 - 50,72$				
	<u>1712,9</u>		<u>1832,9</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

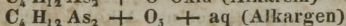
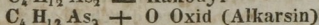
**Cyanargen.** Durch Destillation des Alkarsins mit Quecksilbercyanid erhält man eine sehr schön kristallisirende, der Osmiumsäure gleichende Verbindung, von welcher *Bunsen* vermuthet, dafs sie dem Alkargen analog zusammengesetzt sey. Der Geruch derselben ist höchst betäubend, Ohnmacht erregend; durch Zinnchlorür wird dieser Körper in Alkarsin und Cyanwasserstoffsäure zerlegt

### Constitution der beschriebenen Arsenverbindungen.

Wenn der Beweis geführt ist, dafs das Alkarsin in der That in die Acetylreihe gehört und nicht ein Zersetzungsprodukt des Acetons mit arseniger Säure ist, so nehmen die beschriebenen Verbindungen folgende Form an:



*Berzelius* hält die Existenz von Arsenwasserstoff in diesen Verbindungen nicht für wahrscheinlich, er betrachtet das Alkarsin als das Oxid eines zusammengesetzten Radikals, *Kakodyl* (von  $\kappa\alpha\kappa\omicron\varsigma$  und  $\delta\delta\eta\varsigma$ ), wonach  $C_4H_{12}As_2 = \text{Kakodyl}$



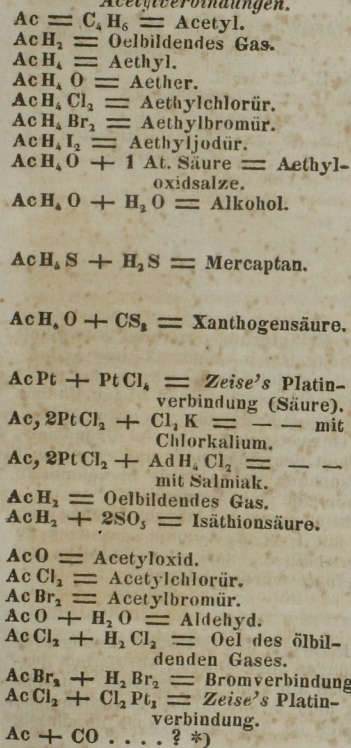
Nach *Bunsen* steht es in gewisser Beziehung zu dem Alkohol, wenn das Alkarsin als das Hydrat einer aus  $C_4H_{10}As_2$  zusammengesetzten Verbindung angesehen wird. Nach der Formel  $2C_4H_{10}As_2 + As_2O_3$  würde es in die Reihe der Acetonverbindungen gehören. Die Beschreibung dieser so merkwürdigen Arsenverbindungen ist aus *Dr. Bunsens* Abhandlungen und Privatmittheilungen entnommen.

### Constitution des Aethers und seiner Verbindungen.

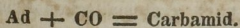
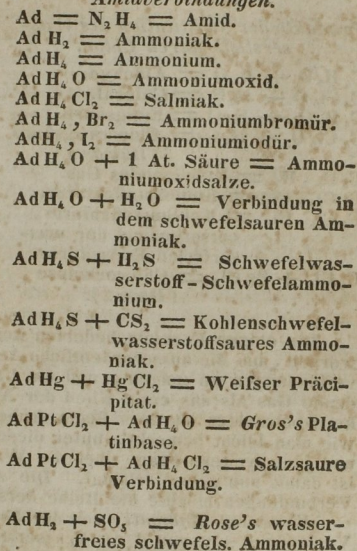
Der Aether und das Ammoniak haben in ihren Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit, welche von *Dumas* und *Boullay* zuerst hervorgehoben wurde und die Ansicht über die Constitution der Ammoniaksalze, welche in Frankreich allgemein ist, wonach nämlich diese Verbindungen Wasser und Ammoniak als solches enthalten, war die Ursache, dafs man den Aether als das erste Hydrat des ölbildenden Gases (Hydracetylgas), den Alkohol als das zweite Hydrat etc. ansah. In Deutschland und andern Ländern betrachtete man im Gegentheil das zur Constitution gehörende Wasser in den sauerstoffsäuren Ammoniaksalzen als einen integrirenden Bestandtheil der Basis, man nahm an, dafs dieses Wasser mit dem Ammoniak Ammoniumoxid  $N_2H_4O$ , bilde, und diese Ansicht ebnete gewissermassen einer andern den Weg, wonach die Existenz organischer Oxide, welche die Fähigkeit besitzen, Säuren zu neutralisiren, als ein nothwendiger Gegensatz zu den organischen Säuren höchst wahrscheinlich erschien, die man längst schon als Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Radikale zu betrachten geneigt war. Der Aether wurde in diesen Ländern als ein organisches Oxid angesehen, und diese Verschiedenheit der Ansichten erregte einen zehnjährigen Streit, als dessen unmittelbare Folge man die Entdeckung einer grossen Anzahl von Verbindungen betrachten kann, welche die Wissenschaft mit zahllosen wichtigen Beobachtungen bereicherten. Kein

Gebiet der organischen Chemie ist so gründlich und umfassend studirt worden, wie das der Aetherverbindungen, und jetzt, wo die Existenz organischer Oxide nicht mehr geleugnet wird, hörte damit die Aufrechthaltung der entgegengesetzten Meinung auf, ohne dafs man die Frage selbst als durch das Experiment entschieden betrachten kann. Vergleicht man nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft die Ammoniakverbindungen mit den Aetherverbindungen, so bemerkt man leicht, dafs die sich entgegenstehenden Ansichten im Grunde die nämlichen waren, man bekämpfte sich gegenseitig, weil man über die Interpretation der Erscheinungen nicht einig war. Die Aether- und Ammoniakverbindungen nehmen nämlich einerlei Form an, wenn das Amid als das unveränderliche Radikal der Ammoniakverbindungen und das Acetyl als der Ausgangspunkt der Aetherverbindungen angesehen wird. Die Verbindungen beider trennen sich nur insofern von einander, als man dem Acetyl die Fähigkeit zuschreiben mufs, Säuren zu bilden, eine Fähigkeit, welche das Amid nicht besitzt. Bezeichnet man mit Ad die Verbindung  $N_2H_4 = \text{Amid}$  und mit Ac die Verbindung  $C_2H_5 = \text{Acetyl}$ , so haben wir:

## Acetylverbindungen.

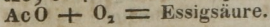
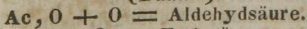
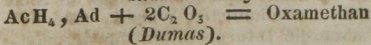
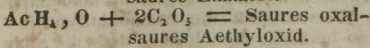
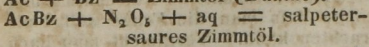
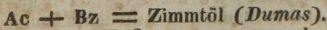


## Amidverbindungen.

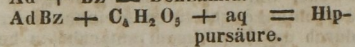
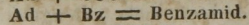
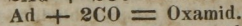
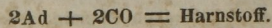
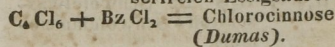
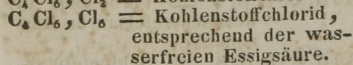
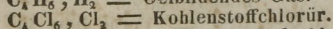
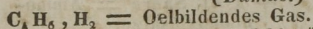
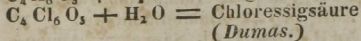
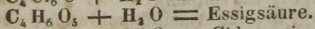
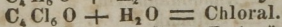
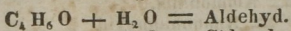


\*) Ac, CO = Gewürznelkenkampfer (Dumas)? Santonin? ( $C_5H_6O$ ) (Ettling),  
 Ac, 2CO = Mannit =  $C_6H_6O_2 + 4aq$ . Caffein, Asparagin und viele an-  
 dere Materien lassen sich ebenfalls in die Acetylreihe bringen, obwohl mit  
 sehr geringer Wahrscheinlichkeit.

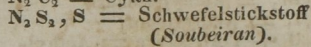
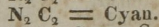
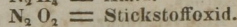
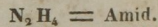




*Produkte der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor.*



*Substitutionen des Wasserstoffs in den Amidverbindungen.*



etc. etc.

Die obigen Formeln bedürfen keiner Erläuterung, sie sind entwickelt worden, um die ausserordentliche Aehnlichkeit der Ammoniak- und Aetherverbindungen zu zeigen, und die Ursache anzudeuten, warum das ölbildende Gas als das erste Glied der Aetherverbindungen von vielen Chemikern betrachtet wurde. Beide früher entgegenstehende Theorien haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkte einerlei Grundlage, und jede weitere Frage über die Wahrheit der einen oder andern Ansicht ist damit von selbst erledigt. Die Aufsuchung des Acetyls in bekannten Verbindungen möchte die Reihe derselben um viele vermehren.

*Kane* und *Malaguti*, von der Ansicht ausgehend, dass der Aether eine Verbindung sey von 4 At. Wasserstoff mit 1 At. Acetyloxid, gelangen zu ähnlichen Verbindungsreihen. Es ist ersichtlich, dass diese Theorien auf einen und denselben Ursprung zurückgeführt werden können.

In dem Folgenden werden die Zuckerarten und ihre Zersetzungsprodukte als Anhang zu den Aethylverbindungen abgehandelt, vorzüglich deshalb, weil der Alkohol und mit demselben alle Aethylverbindungen daraus entspringen, und weil die Ungewissheit über ihre wahre Constitution jede Anordnung nach systematischen Principien im Augenblick noch unzulässig macht.

## Zucker.

Wenn man diejenigen Materien mit **Zucker** bezeichnet, welche der geistigen Gährung fähig sind, d. h. in einer eigenthümlichen Zersetzungsweise in Weingeist und Kohlensäure zerfallen, so gehören hierher der **Rohrzucker**, **Traubenzucker** (Stärkezucker, Honigzucker, Harnzucker), **unkristallisirbarer Zucker** oder **Schleimzucker**, **Milchzucker**, und eine von **Wiggers** in dem Mutterkorn aufgefundene Zuckerart, **Schwammzucker**.

## Rohrzucker.

Formel:  $C_{12}H_{18}O_9 + 2aq.$

**Vorkommen:** In dem Saft des **Zuckerrohrs**, des **Ahorns**, vieler **Rübenarten**, von **Juglans alba**, in den **Bataten**, der **Althäwurzel**, in den **Nectarien** vieler **Blüthen**, in den **Knollen** von **Lathyrus tuberosus** etc. etc.

§. 144. **Darstellung:** Durch **Kristallisation** aus **Pflanzensäften**, nach vorangegangener **Reinigung** und **Klärung** derselben durch **Behandlung** mit **Kalkmilch**, **Blut**, **Milch** etc. Die durch **schnelle Erkaltung** in **Zuckerhutformen** erhaltenen **feinen**, **gewaschenen**, nach dem **Trocknen** **zusammengebackenen** **Kristalle** liefern den **weißen** oder **Meliszucker**. Durch **langsame** **Kristallisation** **ausgebildete** **große** **Kristalle** heißen **Car-diszucker**.

**Eigenschaften:** **Farblose**, im **unreinen** **Zustande** **gelbe** oder **braune**, **durchsichtige**, **harte**, **leicht spaltbare**, **gescho-bene**, **vierseitige** und **unregelmäßig** **sechseckige** **Prismen** mit **zweiflächiger Zuspitzung**, von **1,6065** **spec. Gewicht**, **leicht pulverisirbar**, beim **Reiben** im **Dunkeln** **leuchtend**, in **trockner** **Luft** **unveränderlich**, beim **Erhitzen** auf **180°** (**Peligo**) (**142° Proust**) zu einer **klebrigen**, **farblosen** **Flüssigkeit** **schmelzend**, welche nach **raschem** **Erkalten** zu einer **durchsichtigen**, **amorph**en **Masse** **erstarrt** (**Gerstenzucker**), die nach **langem** **Aufbewahren** **undurchsichtig** wird (**abstirbt**), und beim **Zerschlagen** **alsdann** die **gewöhnlichen** **Spaltungsflächen** der **Zucker-kristalle** **zeigt**. Bei **210—220°** **verwandelt** sich der **Zucker** **unter** **Verlust** von **3** **Atomen** **Wasser** in **Caramel**, in **höherer** **Temperatur** **erhält** **man** **brennbare** mit **kohlensaurem** **Gas** **gemischte** **Gasarten**, **brenzliches** **Oel**, **Essigsäure**, **unter** **Rücklassung** von  $\frac{1}{4}$  **Kohle** (**Crushank**).

Der **Rohrzucker** **löst** sich in  $\frac{1}{3}$  **kalt**em, in **heißem** **Wasser** in **allen** **Verhältnissen**; eine bei **110°** **gesättigte** **Auflösung** **erstarrt** beim **Erkalten** zu einer **weißen**, **festen**, aus **kleinen** **aneinanderhängenden** **Kristallen** **gebildeten** **Masse**; eine **kalte**, **gesättigte** **Auflösung** **besitzt** eine **dickflüssige**, **zähe** **Beschaffenheit** (**Zuckersyrup**), **wird** sie **längere** **Zeit** **hindurch** **bei** **einer** **ihrem** **Siedpunkte** **nahen** **Temperatur** **erhalten**, **so** **verliert** der **Zucker** **seine** **Fähigkeit** zu **kristallisiren**. Beim **Sieden** von **concentrirtem** **Zucker-syrup** **zerplatzen** die **Dampfblasen** der **dickflüssigen** **Beschaffenheit** der **Flüs-sigkeit** **wegen** mit einem **bemerkbaren** **Geräusch** (**bouillonement sèche**). Zu-

satz von  $\frac{1}{20}$  Klee-, Citronen- oder Aepfel-Säure macht den siedenden Zuckersyrup augenblicklich dünnflüssig, er verliert dadurch seine Kristallisationsfähigkeit, ohne dass sie ihm durch Behandlung mit Alkalien wiedergegeben werden kann, er bleibt übrigens gährungsfähig. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (*Kirchhof*, *Pelouze*), mit Weinsäure (*Guibourt*) geht er in Traubenzucker über.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe; wird die überschüssige Säure mit Kreide entfernt, so bleibt eine Verbindung von Schwefelsäure zurück, welche beim Abdampfen sich schwärzt unter Entwicklung von schwefliger Säure (*Braconnot*); es entsteht hierbei *Zuckerschwefelsäure* (*Peligot*) und eine braune Materie von sauren Eigenschaften. Benetzt man Meliszucker mit concentrirter Schwefelsäure, so bemerkt man nach einiger Zeit eine sehr heftige Erhitzung, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ameisensäure. Der Zucker verwandelt sich in einen weichen Brei von kohlschwarzer Farbe, welcher mit Wasser ausgewaschen ein schwarzes kohliges Pulver hinterlässt. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt bildet sich durch Absorption von Sauerstoff Ameisensäure, und es schlägt sich eine braune im Wasser unlösliche Materie nieder, welche *Malaguti* für identisch mit dem durch Verwesung des Holzes entstehenden braunen Körper hält, dem man den Namen *Humus* oder *Humussäure* gegeben hat.

Salzsäure löst den Zucker leicht auf, beim Erwärmen entsteht ein dicker, schwarzer, harzähnlicher Brei. Durch Salpetersäure verwandelt er sich in Zuckersäure, Kleesäure und Kohlensäure. 100 Th. Zucker liefern nach *Cruishank* 54, nach *Thenard* über 67 Th. Kleesäure.

Wird Arsensäure zu Zuckersyrup gesetzt, so färbt sich das Gemenge nach einigen Stunden rosen- später purpurroth, zuletzt braun, man bemerkt den Geruch nach Essigsäure; Säuren und Alkalien verändern die Farbe nicht; fällt man alle Arsensäure durch Schwefelwasserstoff heraus, so bleibt eine bläsiggelbe Flüssigkeit von süßem Geschmack, welche durch essigsaures Bleioxid nicht gefällt wird (*Elsner*).

Der Rohrzucker löst kohlen-saures Kupferoxid und Grünspan zu Flüssigkeiten von grüner Farbe auf, aus denen Alkalien das Metalloxid nicht fallen. Kupferoxid- und Eisenoxidsalze verlieren nach Beimischung von Zucker ihre Fällbarkeit durch Alkalien (*H. Rose*), Kupferoxidhydrat löst sich nicht in reinem Zuckerwasser, wohl aber bei Zusatz eines löslichen Alkali's (*Peligot*) mit violetter Farbe. Beim Erhitzen aller dieser Auflösungen schlägt sich metallisches Kupfer oder Kupferoxidulhydrat, letzteres rein oder mit einer braunen in Ammoniak löslichen Materie verbunden, nieder, und in der rückständigen Flüssigkeit ist Ameisensäure enthalten (*Wöhler*). Beim Erhitzen einer Auflösung von Rohrzucker mit salpetersaurem Silberoxid schlägt sich ein schwarzes Pulver nieder; Quecksilber- und Kupferchlorid werden davon zu Chlorür reducirt, aus Goldchlorid wird unter denselben Umständen ein rothes Pulver gefällt.

Leitet man Chlorgas durch eine siedende Zuckerauflösung, so tritt Zersetzung ein, es entsteht Salzsäure und eine andere nicht kristallisirbare Säure (*Simonin*), Aepfelsäure? (*Chenevix*). (Diese Zersetzung ist sehr unvollständig *J. L.*) Zuckerpulver absorbiert langsam feuchtes Chlorgas und verwandelt sich in eine braune, salzsäurehaltende, zerfließliche Materie unter Entwicklung von Kohlensäure (*Priestley*, *Bouillon Lagrange*, *Vogel*). Trocknes Chlorgas über trocknen Zucker geleitet verändert ihn nicht (*J. L.*)

Der Zucker dient in der Haushaltung zur Conservation von vegetabilischen und animalischen Stoffen, deren Selbstzersetzung er verhindert; in der Pharmacie zur Bereitung von Syrupen, Latwergen etc. Mit andern Speisen genossen ist der Zucker nährend, für sich allein vermag er, bei der Abwesenheit alles Stickstoffgehalts, das Leben nicht zu unterhalten (*Magendie*).

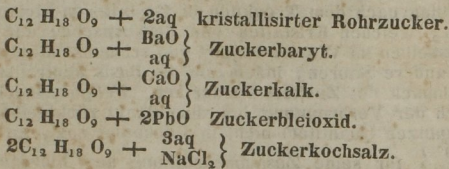
*Biot* hat gefunden, dass ein Strahl polarisirten Lichtes, wenn er durch eine Zuckerauflösung geht, in der Polarisationsebene eine Aufeinanderfolge von Regenbogenfarben zeigt, wenn man sie nach Rechts in einer kreisförmigen Drehung erhält.

Der Rohrzucker bildet mit Alkalien, Bleioxid und Kochsalz salzartige Verbindungen.

Der Rohrzucker löst sich sehr wenig in kaltem, in 80 Th. siedendem Alkohol, in 4 Th. Weingeist von 0,830 spec. Gew. Die Auflösung wird durch Aether gefällt.

### Verbindungen des Rohrzuckers mit Basen.

**Saccharate.** Die Eigenschaft des Zuckers, sich mit Alkalien und Metalloxiden zu verbinden, namentlich seine Fähigkeit, in seiner Lösung eine bei weitem größere Menge Kalk aufzunehmen, als wie reines Wasser, so wie die Eigenschaften seiner Verbindungen, sind längst bekannt gewesen. Die Zusammensetzung seiner basischen Verbindung mit Bleioxid wurde durch *Berzelius* und *Peligot*, von letzterem die seiner Beryt- und Kalkverbindung, ausgemittelt. In diesen Verbindungen tritt an die Stelle des einen Atoms Wasser, welches der Zucker enthält, 1 At. der alkalischen Basis; die unlösliche basische Bleiverbindung enthält 2 At. Bleioxid.



Die Verbindungen des Zuckers mit den Alkalien lösen viele schwere Metalloxyde wahrscheinlich zu Doppelverbindungen auf, von denen es bis jetzt nicht gelungen ist, sie in kristallinischem Zustande zu erhalten. Die alkalischen Salze in Auflösung ziehen an der Luft mit großer Schnelligkeit Kohlensäure an, wodurch der Zucker in Freiheit gesetzt wird und sein süßer Geschmack wieder hervortritt. Bei Ueberschufs von Alkali scheinen diese Auflösungen sich bei langem Aufbewahren zu zerlegen. *Braconnot* beobachtete, daß eine Auflösung von Zuckerkalk nach vier Jahren, in einem nicht hermetisch geschlossenen Gefäße aufbewahrt, einen weißen Niederschlag absetzte, der aus kohlenurem, kleesurem Kalk und einem andern Kalksalze bestand, dessen Säure nicht kristallisirbar ist, von sehr saurem Geschmack, welche Bleisalze in weißen, in freien Säuren löslichen Flocken niederchlägt. Kalkwasser wird ebenfalls von dieser Säure gefällt, der Niederschlag verschwindet bei Zusatz von Ueberschufs an Säure. *Braconnot* hält diese Säure für Aepfelsäure, was nicht sehr wahrscheinlich ist. Die Flüssigkeit, aus der sich die genannten Kalksalze abgesetzt hatten, enthielt unkristallisirbaren Zucker, sodaun eine andere Materie, die in Verbindung mit Kalk beim Zusatz von Alkohol als schleimige Masse gefällt wird. Zusatz von Schwefelsäure fällte daraus Gyps unter Entwicklung von Essigsäure. Beim Kochen des Zuckers in Kalilauge färbt sich die Auflösung gelb und braun, er scheint in Traubenzucker überzugehen, aus welchem das Kali durch Entziehung und Ersetzung von Wasser durch diese Base, eine eigenthümliche Säure bildet, die von *Peligot* *Kalzuckersäure* genannt wurde.

Der Zuckerstaub absorbiert 4,93 p. c. trocknes Ammoniakgas und verwandelt sich in eine dichte, biegsame, oberflächlich kristallinisch glänzende Masse, welche nach Ammoniak riecht. (*Berzelius*.)

Indig mit Zucker und Alkalien in Berührung löst sich darin zu farblosem Indig auf, während ein Theil des Zuckers in Ameisensäure übergeht (*Wöhler*).

**Zuckerkalk.** Bei Digestion einer Zuckerauflösung mit Kalkhydrat in der Wärme erhält man eine bitterlich alkalisch schmeckende Flüssigkeit,

*Liebig organ. Chemie.*

welche auf 100 Zucker 50 (*Daniell*), 56 Th. (*Osann*) Kalk enthält. Beim Erhitzen zum Sieden trübt sie sich und gerinnt zu einem gallertartigen Kleister, welcher beim Erkalten wieder flüssig wird (*Lausonne*, *Lowitz*, *Osann*). Der Niederschlag ist neutraler Zuckerkalk ( $C_{12}H_{18}O_9 + \begin{matrix} CaO \\ aq \end{matrix}$ ) (*Peligo*t), enthält 14 p. c. Kalk, und kann durch siedendes Wasser, in welchem er unlöslich ist, ausgewaschen werden. Man erhält dieselbe Verbindung durch Fällung der freien Zucker enthaltenden, Auflösung mit Alkohol. Die Auflösung des Zuckerkalks giebt abgedampft eine gelbe Masse von muscheligen Bruch; der Luft ausgesetzt bilden sich darin regelmäßige spitze Rhomboeder von wasserhaltigem kohlenurem Kalk (*Pelouze*).

**Zuckerbaryt.** Beim Mischen einer Auflösung von 1 Th. Baryt in 3 Th. siedendem Wasser mit einem aus 2 Th. Zucker und 4 Th. Wasser bereiteten Zuckersyrup erstarrt die Mischung nach einigen Augenblicken zu einem kristallinischen Brei, dessen Consistenz sich noch vermehrt, wenn er an einem warmen Orte stehen gelassen wird. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser, wobei Zutritt von Kohlensäure zu vermeiden ist, erhält man die Verbindung nach dem Trocknen in Gestalt von kleinen, glänzenden, blätterigen, weichen Kristallen von dem Ansehen der Boraxsäure; die Auflösung desselben im Wasser reagirt und schmeckt alkalisch; Kohlensäure und alle andere Säuren, indem sie die Basis neutralisiren, stellen den süßen Geschmack des Zuckers wieder her. *Peligo*t, indem er bei der Analyse die nach der Verbrennung bei dem Baryt rückbleibende Kohlensäure ( $\frac{1}{12}$  der ganzen Quantität) nicht in Rechnung zog, gab die Formel  $C_{12}H_{18}O_9 + \begin{matrix} BaO \\ 2H_2O \end{matrix}$  für seine Zusammensetzung an; hiernach sollte die Verbindung 30,7 Baryt und 29,5 Kohlenstoff enthalten, die corrigirte Analyse giebt 31,6 Baryt und 30,58 Kohlenstoff, woraus die Formel  $C_{12}H_{18}O_9 + \begin{matrix} BaO \\ aq \end{matrix}$  sich ergibt.

**Zuckerbleioxid, basisches.** Bleioxid löst sich in kochendem Zuckerwasser auf, aus der Auflösung bildet sich bald ein weißer Niederschlag, der mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet die Verbindung rein darstellt. Die Flüssigkeit, aus der sie sich abgesetzt hat, enthält eine andere lösliche Verbindung des Zuckers mit Bleioxid. Eine Auflösung von Zucker und essigsäurem Bleioxid, mit überschüssigem Ammoniak gemischt, läßt, an einem warmen Orte in einem verschlossenen Gefäße stehend, dieselbe Verbindung im kristallinischen Zustande fallen. Im luftleeren Raume getrocknet enthält die Verbindung 58,26 p. c. Bleioxid (nach *Berzelius* 0,99 p. c. mehr als die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10} + 2PbO$  verlangt); bei 160 — 170° verliert diese Verbindung 1 At. Wasser. Nach *Peligo*t und *Berzelius* ist seine Formel alsdann  $C_{12}H_{18}O_9 + 2PbO$ , aber nach dem Letzteren enthält diese Verbindung keinen Zucker mehr, sondern Caramel. *Peligo*t hat aber durch wiederholte Untersuchungen bewiesen, daß die Bleioxidverbindung schon bei 100° getrocknet die von ihm angegebene Zusammensetzung besitzt, und daß man selbst aus der bei 170° getrockneten Materie kristallisirten Zucker darstellen kann.

#### Verbindung des Zuckers mit Salzen.

Eine Auflösung von 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Zucker setzt bei langsamem Abdampfen in trockner Luft zuerst Kristalle von Candiszucker ab, zuletzt erhält man aus der Mutterlauge wohlausegebildete Kristalle der Kochsalzverbindung; sie besitzen einen süßsalzigen Geschmack und sind zerfließlich in feuchter Luft. *Peligo*t.

#### Traubenzucker.

Der süße Geschmack der Weintrauben und der meisten Früchte, des Honigs etc. gehört dieser Zuckerart an; der Traubenzucker entsteht als

Transformationsprodukt aus dem Rohrzucker, der Stärke (*Lowitz*) und der Holzfaser (*Braconnot*), dem Milchzucker (*Vogel*) bei Behandlung derselben mit Säuren, aus der Stärke in der von selbst erfolgenden Zersetzung des Stärkekleisters (*Saussure*) bei Einwirkung des Weizenklebers (*Kirchhof*), des Malzes auf Stärke. Als Produkt einer Desorganisation in dem Harn der an Diabetes mellitus Leidenden.

*Darstellung:* 1) Aus *Weintrauben*. Der ausgepresste Saft von reifen Weintrauben wird mit Kreide neutralisirt, durch Eiweiß geklärt und zur Kristallisation abgedampft.

2) Aus *Rosinen* und *Honig*. Man zieht aus den zerriebenen Rosinen oder dem Honig durch kalte Behandlung mit starkem Weingeist den leichter darin löslichen Schleimzucker aus, presst stark aus, löst ihn in Wasser, behandelt die Lösung mit Kreide, klärt mit Eiweiß und kristallisirt. Der Honig scheint den Traubenzucker in einem eigenthümlichen Zustande zu enthalten; in den Bienenzellen selbst an einem trocknen Orte aufbewahrt bleibt er halbflüssig, durchsichtig und fadenziehend; wird er durch Schmelzung mit etwas Wasser von dem Wachs getrennt, so gerinnt die verdünnte Flüssigkeit nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse, deren feste Theile Traubenzucker sind.

3) Aus dem *Harn der Harnruhrkranken*. Man dampft ihn zur Kristallisation ab, wäscht ihn auf einem Filter mit kaltem Weingeist, löst den farblosen Rückstand in Wasser und kristallisirt aufs neue.

4) Aus *Milchzucker*. 100 Theile Milchzucker, 400 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäure werden 3 bis 4 Stunden lang in einer der Siedhitze nahen Temperatur erhalten, die Schwefelsäure wird durch kohlen sauren Baryt oder Kalk hinweggenommen, die klare Flüssigkeit zum Syrup abgedampft, wo sie nach einigen Tagen kristallisirt.

5) Aus *Stärke*. a) durch *Schwefelsäure*. Kleberfreie Stärke (am besten Kartoffelstärke) wird mit  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{100}$  Schwefelsäurehydrat und 4 Wasser 6 bis 36 Stunden lang gekocht unter Erneuerung des verdampften Wassers; unter erhöhtem Druck (wodurch die Temperatur der Flüssigkeit steigt) geht die Verwandlung schneller vor sich und der Zusatz der Schwefelsäure kann vermindert werden. Lässt man die mit Wasser zum dünnen Brei angerührte Stärke in die kochende verdünnte Schwefelsäure fließen, so verliert sie sehr schnell die kleisterartige Beschaffenheit, die sie anfänglich annimmt, und bei großen Massen reicht die Verhinderung der Abkühlung hin, um nach 10 bis 12 Stunden ruhigen Stehens die Verwandlung der Stärke in Traubenzucker zu bewirken. b) Durch *Malz*. Ein Auszug von gekeimtem Getreide (Malz) zu Stärkekleister gebracht, benimmt ihm nach einigen Augenblicken seine dickflüssige gallertartige Beschaffenheit, bei hinreichendem Malz geht die Verwandlung in Zucker vor sich, wenn man das Gemisch mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 70 bis 75° erhält; auf 6 Th. gekeimte Gerste erhält man im Durchschnitt 25 Th. Traubenzucker. Die Verwandlung der Stärke im Traubenzucker ist als vollendet zu betrachten, wenn die Flüssigkeit durch Iod keine Farbe mehr annimmt und durch essigsäures Bleioxid oder Alkohol nicht mehr gefällt wird.

6) Aus *Holzfaser*. Zu 12 Th. Leinwand oder Papier mischt man in kleinen Portionen 17 Th. Schwefelsäurehydrat (*Braconnot*) (oder besser 5 Th. Schwefelsäure und 1 Wasser (*Vogel*)) aufs innigste, wobei sorgfältig Erhitzung zu vermeiden ist, überlässt die zähe klebrige Masse 24 Stunden sich selbst, löst sie sodann in vielem Wasser, kocht 10 Stunden lang, neutralisirt durch Kreide, filtrirt, dampft zum Syrup ein und lässt kristallisiren.

100 Th. Stärke liefern 104 bis 106 Th. (*Brunner*), 110 (*Saussure*) 100 Th. Leinwand 114 (*Braconnot*), 115,70 (*Guerin*) kristallisirten Traubenzucker. Der Rechnung nach sollten 100 Stärkmehl durch Aufnahme von 4 At. Wasser geben 122,03 kristallisirten Traubenzucker.

*Bildung aus Stärkmehl*. Aus der Vergleichung der Zusammensetzung der Holzfaser, der Stärke, des Milchzuckers und des Rohrzuckers mit der des Traubenzuckers ergibt sich, dass sie von dem letzteren nur durch

einen Mindergehalt an Wasser oder seinen Bestandtheilen verschieden sind. Addirt man zu den Elementen der Holzfaser die Elemente von 6 Atomen, zu denen der Stärke die Elemente von 4 At., zu der Formel des kristallinischen Milchezuckers die Elemente von 2, zu der des Rohrzuckers die Elemente von 3 Atomen Wasser, so erhält man die Formel des kristallisirten Traubenzuckers. Auf welche Weise die Verwandlung der Stärke durch Malz in Traubenzucker vor sich geht, ist unbekannt. Was die Verwandlung der Stärke und des Holzes in Zucker durch Schwefelsäure betrifft, so scheint sie der Bildung des Alkohols aus saurem schwefelsaurem Aethyloxid ähnlich zu seyn. Stärke bildet mit Schwefelsäure nach *Saussure* eine kristallinische, nach *Guerin* eine gummiartige neutrale Verbindung, die sich beim Kochen der Auflösung zerlegt in Traubenzucker und freie Schwefelsäure; auf eine ähnliche Art verhält sich die Holzfaser zu derselben Säure; vor dem Uebergang in Zucker verwandelt sich die Stärke in einen gummiartigen Körper, welcher von Iod nicht blau sondern weinroth gefärbt wird. Der aus Stärke bereitete Traubenzucker enthält wechselnde Mengen *Mannit*. (*Fremy*.) Die Bildung des Traubenzuckers in der zuckerigen Harnruhr scheint, allen Beobachtungen zufolge, in einer gewissen Beziehung zu den stärkmehhaltigen Nahrungsmitteln, dem Brod etc. zu stehen, da aber Gallerte (hierischer Leim) mit Schwefelsäure nach den Versuchen von *Gerhardt* ebenfalls gährungsfähigen Zucker liefert, so ist es denkbar, daß auch Theile des Organismus an dieser Verwandlung mitwirken und ebenfalls in Zucker übergehen.

*Eigenschaften*: Aus einer weingeistigen Auflösung kristallisirt der Traubenzucker in farblosen quadratischen harten Tafeln oder Würfeln (*Saussure*), eine concentrirte wässrige Lösung gerinnt zu einem festen Brei, welcher aus feinen Körnern besteht. Aus großen Quantitäten nicht zu concentrirten Syrups setzen sich zuweilen große, halbkugelförmige, harte Kristallmassen ab, welche aus feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehen von 1,3861 spec. Gewicht. (*Guerin*.) Der Traubenzucker löst sich weniger leicht und schnell im Wasser und sein Geschmack ist in Auflösung süßler als in Substanz, es bedarf  $2\frac{1}{2}$  Traubenzucker, um einem gleichen Volumen Wasser die Süßigkeit zu geben, die es von 1 Th. Rohrzucker erhält; bei  $100^\circ$  verliert er, indem er schmilzt, 2 At. Wasser (9 p. c.), über  $140^\circ$  erhitzt wird er in Caramel verwandelt. Der mit Malz aus Stärke bereitete Zucker wird bei  $65^\circ$  weich, bei  $70^\circ$  teigig, bei 90 bis  $100^\circ$  syrupartig und verliert 9,8 p. c. Wasser (*Guerin*). Der Traubenzucker löst sich in  $1\frac{1}{2}$  kaltem, in jedem Verhältniß in kochendem Wasser zu einem Syrup auf, welcher nie die Consistenz des Rohrzuckersyrups annimmt; er löst sich schwierig in kaltem, bei  $25^\circ$  C. in 8 Th. Weingeist von 85 p. c. und in 20 Th. Alkohol; aus der heißen Auflösung setzt sich beim Erkalten der Zucker großentheils ab in körnigen Kristallen, welche Alkohol in chemischer Verbindung enthalten. Sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien unterscheidet ihn wesentlich von dem Rohrzucker. Während der letztere durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt und durch Erwärmen mit etwas verdünnter Säure in eine braune unlösliche Materie verwandelt wird, löst sich der Traubenzucker in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelblicher oder bräunlicher Farbe auf, und bildet damit eine Verbindung, welche von Barytsalzen nicht gefällt wird (*Zuckerschwefelsäure*.) Alkalien hingegen, welche in verdünnten Auflösungen die Farbe einer Rohrzuckerlösung selbst beim Sieden nur nach und nach ändern, bewirken beim Erhitzen mit Traubenzucker augenblicklich die Entstehung einer braunen oder braunschwarzen Materie, in die sich bei Anwendung von Kalihydrat die ganze Quantität des Traubenzuckers verwandelt.

Verbindungen mit Baryt, Kalk und Bleioxid lassen sich mit Traubenzucker nur schwierig hervorbringen, mit Kochsalz geht er hingegen leichter, wie der Rohrzucker, eine kristallinische Verbindung ein.

## Verbindungen des Traubenzuckers.

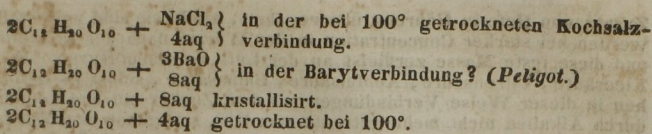
Der Traubenzucker verbindet sich mit Kochsalz zu einer in schönen, regelmäßigen, sechsseitigen Doppelpyramiden anschließenden Verbindung, der einzigen von diesem Körper, deren Zusammensetzung man mit einiger Gewissheit kennt. Zu ihrer Darstellung sättigt man eine mäßig concentrirte Auflösung von Traubenzucker mit Kochsalz und läßt sie langsam verdampfen; im Anfang krystallisirt Kochsalz, zuletzt entstehen auf dem Boden des Gefäßes Kristalle der erwähnten Verbindung, die sich leicht an ihrer Form und Härte erkennen lassen, sie werden durch neue Krystallisationen rein erhalten; sie sind farblos, durchsichtig, leicht zu pulvern, lösen sich leicht in Wasser, die Auflösung schmeckt salzig süß, sie sind sehr schwer in 96procentigem Alkohol löslich (*Brunner*). Nach den neuesten Analysen von *Peligo*t, *Erdmann*, *Lehmann* und *Brunner* enthalten die Kristalle Wasser, was sie bei 100° (bei 140° *Peligo*t) vollständig verlieren, der Verlust entspricht nach *E.* und *L.* 2 Atomen (4,337 p. c.), nach *Peligo*t 3 Atome (6,1 p. c.) Die Formel der krystallisirten Verbindung ist  $2C_{12}H_{24}O_{12}, NaCl_2, 2aq$ , die des bei 100° getrockneten nach *E.* und *L.*  $2C_{12}H_{24}O_{12}, NaCl_2$ , nach *Peligo*t bei 160°  $C_{24}H_{46}O_{23}, NaCl_2$ , aber nach *Erdmann* bleibt, bei dieser Temperatur getrocknet, in der aus Harnzucker, Stärke Zucker und Rosinenzucker bereiteten Verbindung kein Zucker mehr zurück, sondern eine veränderte Materie.

Eine Verbindung von Traubenzucker mit Bleioxid erhält man, wenn man eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von essigsauerm Bleioxid mit einer wässrigen Zuckerlösung, letztere im Ueberschufs, vermischt; es bildet sich ein Niederschlag, der anfänglich wieder verschwindet, zuletzt aber constant wird. Die Bleioxidverbindung wird gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrocknet. Wird sie auf 150° in der Leere erhitzt, so verliert sie ihre weisse Farbe und wird gelblich (*Peligo*t). Erwärmt man Bleioxid mit Traubenzuckerlösung, so wird davon eine beträchtliche Menge gelöst, eine basische Verbindung bildet sich nur schwierig, sie kann selbst in der Flüssigkeit nicht, ohne braun zu werden, zum Sieden erhitzt werden. 100 Th. Traubenzucker verlieren hierbei 11,14 p. c. Wasser, allein der Rückstand besafs, obwohl die Temperatur nicht über 60° stieg, eine braune Farbe und roch nach Caramel (*Berzelius*). Dieser Verlust beträgt auf 2 At. krystallisirten Zucker 5 Atome Wasser (11,3). Nach *Peligo*t besitzt die nach seiner Methode dargestellte und bei 150° getrocknete Verbindung folgende Zusammensetzung:  $C_{24}H_{42}O_{21}, 6PbO$ , wonach der krystallisirte Zucker 7 At. Wasser verliert, indem er 6 At. Bleioxid aufnimmt. Allein die von *Peligo*t erhaltenen Resultate (66,0 — 66,4 Bleioxid, 14,1 Kohlenstoff und 2,1 Wasserstoff) stimmen genauer noch mit der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3PbO$ , als mit der von ihm gewählten. Es ist hieraus klar, dafs der Traubenzucker in dieser Bleiverbindung dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der krystallisirte Rohrzucker, und dafs die Bleiverbindung entsteht, indem 3 Atome Wasser in dem krystallisirten Traubenzucker ersetzt werden durch ihre Aequivalente an Bleioxid.

Kalk und Baryt lösen sich leicht und in beträchtlicher Menge in einer Auflösung von Traubenzucker, deren Süfsigkeit dadurch vermindert wird; sie reagiren alkalisch und bräunen sich äusserst leicht in erhöhter Temperatur. Setzt man soviel Kalk zu Traubenzucker bis die Süfsigkeit verschwunden ist, so erhält man beim gelinden Abdampfen eine weiche klebrige Masse, die sich in Alkohol löst; bei überschüssigem Kalk entsteht eine basische lösliche Verbindung, die von Alkohol in weissen käsigen Flocken gefällt wird; mit Alkohol gewaschen bildet sie eine weisse Masse, die an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit durchscheinend wird, nach völligem Austrocknen, wobei sie leicht gebräunt wird, enthält sie 24,26 p. c. Kalk. Diese entsprechen sehr nahe 2 Atomen Kalk, die bei ihrer Verbindung mit dem Zucker 2 At. Wasser ersetzt haben (100 Th. sollten hiernach geben 23,89 Kalk). Mit Kohlensäure zersetzt liefert diese Verbindung wieder unveränderten Zucker.







### Ueber die Constitution der Verbindungen der Zuckerarten mit Basen.

*Peligot* und andere Chemiker betrachten den Trauben- und Rohrzucker als einen Körper, der sich gegen Basen wie eine Säure verhält, die Verbindungen selbst als Salze. Gegen die saure Natur des Zuckers wendet *Graham* ein, daß es keine Säure gebe, welcher die Fähigkeit abgehe mit Kali und Natron Salze zu bilden, eine Fähigkeit, die den Zuckerarten mangle; er hält es für wahrscheinlicher daß der Zucker ein wasserhaltiger, den Salzen analoger Körper sey, in dem sich das nicht als Kristallwasser gebundene Wasser durch Bleioxid, Kalk und Baryt ersetzen lasse, indem sie in basische Salze übergehen; Kali, Natron und Silberoxid vertreten in sauren Verbindungen hingegen stets nur dasjenige Wasser, welches darin die Rolle einer Basis spielt, daher es keine basischen Salze dieser Oxide giebt, und dies erklärt, warum sie keine Verbindungen mit den Zuckerarten bilden. Obwohl sich diese Ansicht im Allgemeinen nicht als begründet ansehen läßt, indem es viele Körper giebt, wie Allantoin und andere, welche die Fähigkeit besitzen, Verbindungen mit Silberoxid einzugehen, ohne mit Kali, Natron, Baryt etc. Salze zu bilden, so giebt die Eigenschaft der Zuckerarten, mit Kochsalz Verbindungen zu bilden, welche den Doppelsalzen analog sind, dieser Ansicht nichts desto weniger ein besonderes Gewicht. Wollte man diese Verbindungen als Salze gelten lassen, so müßte mit demselben Rechte der Holzgeist als Säure betrachtet werden, denn er verbindet sich wie der Zucker mit Baryt und Kalk und geht eine Verbindung ein mit Chlorcalcium.

In Beziehung auf die Constitution der verschiedenen Zuckerarten verdient bemerkt zu werden, daß, wie *Biot* entdeckte, ein Strahl polarisirten Lichtes, wenn er durch eine Rohrzuckerlösung geht, in der Polarisationssebene eine Aufeinanderfolge von Regenbogenfarben zeigt, wenn sie nach Rechts eine kreisförmige Drehung erhält, daß der unkrystallisirbar gewordene Rohrzucker und der Zucker in dem Traubensaft, welche beide vollkommen gährungsfähig sind, diese Farben bei einer Drehung nach Links zeigen, daß der kristallisirte Traubenzucker, Stärkezucker und diabetische Zucker dieselbe Eigenschaft wie der kristallisirte Rohrzucker zeigen, obwohl die Intensität der Farben geringer ist, daß die beginnende Gährung in dem Trauben-, Stärke- und diabetischen Zucker diese Eigenschaft nicht ändert, während unter denselben Umständen bei dem Rohrzucker die Farben bei einer Drehung nach Rechts nicht sichtbar sind, sondern erst in der Polarisationssebene erscheinen, wenn sie eine Drehung nach Links erhält.

### Transformationen und Zersetzungsprodukte des Rohr- und Traubenzuckers.

Es ist früher erwähnt worden, daß der Rohrzucker für sich in der wässrigen Auflösung lange Zeit hindurch einer höheren Temperatur ausgesetzt, noch schneller beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeht, der sich mit Schwefelsäure zu verbinden vermag, und es ist höchst wahrscheinlich, daß die Veränderung, welche kochender Rohrzuckersyrup erleidet, wenn demselben selbst kleine Mengen organischer Säuren zugesetzt werden, auf derselben Ursache beruht, daß sich hierbei Traubenzucker bildet, welcher die Fähigkeit besitzt, mit den zugesetzten Säuren sich zu verbinden. Diese neuen Verbindungen besitzen den süßen Geschmack des Zuckers und die Eigenschaft, durch

Zusatz von Hefe in Gährung überzugehen, allein sie sind unkrystallisirbar, werden bei starker Concentration in der Wärme nach der Abkühlung fest, und diese feste Masse zerfließt an der Luft zu einem Syrup. Weinsäure, Kleesäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Chinasäure, selbst Essigsäure, gehen in dieser Weise Verbindungen mit dem Zucker ein und können davon durch Alkalien nicht mehr getrennt werden, sie rauben dem Zucker seine Krystallisirbarkeit. Die Existenz dieser Verbindungen ist die Ursache, daß man aus süßen Pflanzensäften, welche eine saure Reaction besitzen, keinen krystallisirbaren Zucker erhält, bei dem Abdampfen liefern sie einen Syrup, der bis auf die Abwesenheit der Fähigkeit, regelmässige feste Formen anzunehmen, alle Eigenschaften der Zuckerarten besitzt. Man hat diesen Syrup als eine eigene Zuckerart betrachtet und demselben den Namen *Schleimzucker* gegeben (Melasse), allein es muß als gewiß betrachtet werden, daß er keine eigenthümliche Art ausmacht, sondern eine Verbindung des gewöhnlichen Zuckers oder ein Produkt der Einwirkung fremder Materien ist. Der bei dem Raffiniren des Rohrzuckers abfallende Syrup enthält Zersetzungsprodukte des Zuckers, welche durch Alkalien entstehen.

a) *Zersetzungsprodukte des Zuckers durch Säuren.* Eine Auflösung von Rohrzucker kalt mit verdünnter Schwefelsäure stehen gelassen verwandelt sich vollständig in Traubenzucker, die concentrirte Säure verkohlt ihn unter einer sehr energischen Einwirkung. Der Traubenzucker kann, wie schon bemerkt, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben werden, ohne sich zu schwärzen, es ist hieraus klar, daß die Zersetzung durch Schwefelsäure erfolgt, ehe er die Verwandlung in Traubenzucker erlitten hat. Concentrirte Salzsäure verhält sich wie die Schwefelsäure, mehr verdünnte damit zum Sieden erhitzt verwandelt ihn in eine feste, gallertartige, braune Masse, welche im Wasser sehr wenig mit brauner Farbe löslich ist und durch Waschen mit Wasser rein erhalten werden kann. Dieser Körper hat einerlei Ansehen und Beschaffenheit, gleichgültig bei welcher Temperatur oder durch welchen Concentrationsgrad der Säure er erhalten wurde, allein seine chemische Zusammensetzung ist höchst verschieden. Durch Auflösung des Zuckers in verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure, 1 Th. Wasser) beim Sieden erhalten, stellt er getrocknet ein leichtes braunes oder braunschwarzes Pulver dar, welches bei 140° getrocknet nach der Formel  $C_{24}H_{22}O_9$  (gefunden 64,1 Kohlenstoff, 4,70 Wasserstoff (Stein) zusammengesetzt ist. Durch Kochen des Zuckers mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhält man zwei dem Ansehen nach gleiche Substanzen, welche von *Boullay* und *Malaguti*, die sich mit ihrer Untersuchung beschäftigten, als identisch mit dem *Ulmin* und *Ulmsäure* angesehen und demgemäß mit demselben Namen benannt wurden, allein höchst wahrscheinlich Weise haben beide mit der Materie, die aus vermodertem Holze entsteht, nur die Farbe gemein. Die eine dieser Substanzen löst sich in Ammoniak und Alkalien, die andere ist darin unlöslich; die letztere bezeichnen wir mit *Sachulmin*, die andere mit *Sachulmsäure*.

Das *Sachulmin* setzt sich bei langem Kochen einer Auflösung von Zucker in sehr verdünnter Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure ab; (10 Zucker, 30 Wasser und 1 Schwefelsäure) in Gestalt von braunen, glänzenden, dem Ansehen nach krystallinischen Flittern, es ist stets mit *Sachulmsäure* gemengt, von der man es durch Behandlung mit Ammoniak trennt, in dem das *Sachulmin* nicht löslich ist. Die *Sachulmsäure* löst sich in Alkalien und Ammoniak mit brauner Farbe und wird daraus durch Säuren in braunen Flocken niedergeschlagen; mit den alkalischen Erden und Metallsalzen bilden diese Auflösungen braune Niederschläge; getrocknet stellt sie ein braunes, glanzloses Pulver dar, welches unlöslich ist in Alkohol und Aether; bei langem Sieden mit Wasser verwandelt sie sich in *Sachulmin* d. h. sie verliert ihre Löslichkeit in Alkalien, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. *Malaguti* erhielt durch ihre Analyse in 100 Theilen 57,48 Kohlenstoff, 476 Wasserstoff und 37,67 Sauerstoff, was der Formel  $C_2H_2O$  entspricht. *Boullay* gelangte zu derselben Formel.

Mit Sacchulmsäure gesättigtes Ammoniak giebt mit Silber- und Kupferoxidsalzen und essigsäurem Bleioxid braune Niederschläge, die sich beim Waschen mit reinem Wasser nicht in salzhaltigem (*Boullay*) lösen; ist hingegen das Alkali bei der Fällung vorherrschend, so sind die Niederschläge beständig. Nach *Boullay's* Analyse enthält der Silberniederschlag mit einer gesättigten Lösung von Sacchulmsäure in Kali bereitet, 28,57, nach *Malaguti* 24,5—24,1 Silberoxid, der Kupferniederschlag 10—11 p. c. Kupferoxid, woraus sich für das Atomgewicht der Sacchulmsäure die Zahl 4061 und ihr zufolge die Formel  $C_{30}H_{50}O_{14}$  ergibt. Hiernach würde diese Substanz sich mit Oxiden verbinden ohne ein Aequivalent Wasser abzugeben. Ob die Materie in diesen Niederschlägen in ihrer Zusammensetzung mit der Säure selbst übereinstimmt, ist nicht untersucht.

Wird nach *Malaguti* eine Auflösung von Zucker in verdünnter Schwefelsäure in offenen Gefäßen mehrere Tage lang gekocht, so wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, es entsteht neben den ebenerwähnten Produkten Ameisensäure; 20 Th. Rohrzucker, 60 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäurehydrat lieferten nach 24stündigem Sieden 6,50 Sacchulmin und Sacchulmsäure und 2,236 wasserfreie Ameisensäure, bei Abschluß der Luft findet die Bildung von Ameisensäure nicht statt.

Eine Auflösung von Zucker in Schwefelsäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt ist, verwandelt sich beim Sieden vollständig in eine braune Materie und in eine reichliche Menge Ameisensäure, welche überdestillirt. Die Bildung der letzteren findet statt bei völligem Abschluß der Luft.

b) *Durch Alkalien.* Rohrzucker kann in Kalilauge, Baryt und Kalkwasser gelöst und zum Sieden erhitzt werden, ohne daß die Farbe der Flüssigkeit sich ändert; wird er aber in diesem Zustande sehr lange einer höheren Temperatur ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun; es entsteht, wenn dies bei Zutritt der Luft vorgenommen wird, durch Sauerstoffaufnahme, Ameisensäure (*Malaguti*), die mit dem Alkali sich verbindet, und zwei neue von *Peligo*t entdeckte Säuren, wovon die eine dunkelbraun und im Wasser unlöslich, die andere farblos und an der Luft zerfielich ist; die erstere bezeichnet *Dumas* mit *Melasinsäure*, die andere mit *Glucinsäure*. Es ist höchst wahrscheinlich, daß in diesem Fall der Rohrzucker sich in Traubenzucker verwandelt, welcher durch Alkalien diese Veränderungen leicht und schnell erleidet.

*Glucinsäure.* Diese Säure bildet sich aus Traubenzucker, wenn eine mit Kalk oder Baryt gesättigte Lösung desselben in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überlassen wird. Nach einigen Wochen hat die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction verloren und die Basen können durch einen Strom Kohlensäure nicht mehr abgeschieden werden. Versetzt man diese Auflösungen mit basisch essigsäurem Bleioxid, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, die Säure in Verbindung mit Wasser liefert. Sie ist ausserordentlich löslich und stellt im luftleeren Raume getrocknet eine nicht kristallinische, dem Gerbstoff ähnliche, Masse dar; sie zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an, die Lösung schmeckt deutlich sauer und röthet die Pflanzenfarben, alle ihre neutralen Salze scheinen löslich zu seyn, bis auf das basische Bleisalz, aus welchem sie abcheidbar ist. Nach der Analyse von *Peligo*t, welche der Bestätigung bedarf, enthält das Bleisalz 69,3 bis 70,5 Bleioxid, 14,2 bis 14,8 Kohlenstoff und 1,9 Wasserstoff, woraus sich folgende Formel berechnet:  $C_{24}H_{50}O_{15} + 6PbO$ , oder im hypothetisch wasserhaltigen Zustande  $C_{24}H_{50}O_{15} + 6aq$ . Die Säure in diesem Salze würde sich hiernach bilden indem sich von 2 At. Traubenzucker die Elemente von 7 Atomen Wasser abcheiden. Da aber das Bleisalz offenbar mehr Basis enthält als dem neutralen Salze entspricht, so ist es möglich, daß der Säure im wasserhaltigen Zustande die Formel  $C_{24}H_{50}O_{15} + 3aq$  oder  $3(C_8H_{10}O_5 + aq)$  angehört. Das als Basis functionirende Wasser hinzugerechnet, trennen sich bei ihrer Bildung von 2 At. Zucker die Elemente von 10 At. Wasser.

**Melasinsäure.** Diese Säure erzeugt sich aus dem Traubenzucker bei der Einwirkung von Alkalien in der Wärme. Mischt man eine warm gesättigte Lösung von Barythydrat, Kali- oder Natronlauge mit geschmolzenem Traubenzucker, so löst er sich mit heftiger Wärme und Wasserdampfentwicklung auf, die Mischung nimmt eine braune Farbe an, die bei fortgesetzter Erhitzung noch dunkler wird; es entsteht anfänglich Glucinsäure, als deren Zersetzungsprodukt Melasinsäure auftritt. Die tiefbraune wässrige Lösung läßt, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, die Melasinsäure in Gestalt eines schwarzen flockigen Absatzes fallen, welcher anfänglich mit sehr verdünnter Salzsäure, zuletzt mit Wasser ausgewaschen rein erhalten wird. Durch die Analyse dieser Materie erhielt *Peligo*t 62 bis 62,9 Kohlenstoff, 5,3 bis 5,4 Wasserstoff, und *Dumas* berechnet hieraus die Formel  $C_{14}H_{24}O_{10}$ .

Nach *Malaguti* entsteht durch Einwirkung der Alkalien auf Zucker bei Zutritt der Luft und in erhöhter Temperatur Ameisensäure und Sacchulensäure.

Neben der Melasinsäure findet sich mit den Alkalien eine nicht flüchtige Materie verbunden, welche die Silbersalze mit ausserordentlicher Leichtigkeit reducirt (Zuckersäure?).

c) *Durch erhöhte Temperatur bei Berührung mit Kalk.* — *Metaceton*; Formel  $C_6H_{10}O$ . Ein Gemenge von 1 Th. Zucker mit 8 Th. feingeriebenem Kalk aufs innigste gemischt und in einer Retorte bis auf  $14^\circ$  erhitzt, bläht sich plötzlich auf, es destillirt hierbei neben einer schwachen Entwicklung von brennbarem Gase eine brennbare Flüssigkeit über, welche ein Gemenge von Aceton mit Metaceton ist. Zusatz von Wasser scheidet das letztere ab. Durch Rectifikation erhält man die zuletzt übergehenden Portionen rein. Das Metaceton stellt eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch, sie siedet bei  $84^\circ$ , ist mischbar mit Alkohol und Aether, nicht löslich in Wasser. Seiner Zusammensetzung nach läßt sich dieser Körper als Aceton betrachten minus 1 At. Wasser  $C_6H_{12}O_2 - H_2O = C_6H_{10}O$ . 1 At. Zucker enthält die Elemente von

1 At. Aceton	$C_5 H_6 O$
1 At. Metaceton	$C_6 H_{10} O$
3 At. Kohlensäure	$C_5 O_6$
1 At. Wasser	$H_2 O$
	$C_{12} H_{18} O_9$

d) *Durch erhöhte Temperatur.* — *Caramel.* Rohrzucker schmilzt bei  $180^\circ$  zu einer klebrigen, farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse erstarrt (*Gerstenzucker*), bei etwas höherer Temperatur wird er braun, bei  $210 - 220^\circ$  bläht er sich auf und verwandelt sich in eine schwarze, dem Anthrazit ähnliche, glänzende, poröse Masse, welche *Peligo*t mit *Caramel* bezeichnet. Bei der Bildung des Caramel entwickelt sich ausser Wasser, was von Spuren eines brenzlichen Oels und Essigsäure begleitet ist, kein anderes Produkt. Der käufliche Caramel enthält wechselnde Beimischungen von Zucker. Man erhält den Caramel vom Zucker und einem bitterschmeckenden Produkt, was den gebrannten Zucker stets begleitet, frei, wenn man den Rückstand von der Schmelzung des Zuckers in wenig Wasser löst und die Lösung mit Alkohol mischt; der Caramel schlägt sich in diesem Fall im reinen Zustande nieder, während die Beimischungen gelöst bleiben.

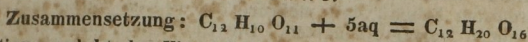
Reiner Caramel stellt ein tief dunkelbraunes oder schwarzes Pulver dar, was sich sehr leicht in Wasser mit schöner Sepiafarbe löst, die Auflösung ist geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, sie geht durch Hefe nicht in Gährung über; in Alkohol ist er unlöslich. Basische Bleisalze sowie Barytwasser werden von seiner wässrigen Auflösung gefällt. Die Zusammensetzung des Barytniederschlags ist wechselnd, er enthält 20 bis 21 p. c. Baryt.

Wird der Zucker über die angegebene Temperatur hinaus erhitzt, so entsteht aus dem Caramel durch Verlust einer neuen Quantität Wasser ein

im Wasser unlösliches Produkt, bei höherer Temperatur entwickeln sich brennbare Gasarten, es bleibt eine schwerverbrennliche Kohle im Rückstand.

Nach den Analysen von *Peligo*t besitzt der Caramel die nemliche Zusammensetzung wie der Rohrzucker in seiner Verbindung mit Bleioxid, nemlich  $C_{12}H_{18}O_9$  (die Analysen gaben 46,6 bis 47,5 Kohle und 6,1 bis 6,3 Wasserstoff). Er entsteht hiernach aus dem Rohrzucker, indem sich von seinen Bestandtheilen die Elemente von 2 At. Wasser trennen. Traubenzucker liefert unter denselben Umständen das nemliche Produkt.

### Zuckersäure.



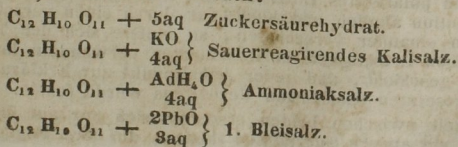
Oxidationsprodukt der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Rohrer Traubenzucker. Von *Scheele* für Aepfelsäure gehalten, *Guerin Varry* gab ihr den Namen *Acide oxalhydrique* (Hydroxalsäure); sie ist von *Erdmann*, von *Hefs*, zuletzt von *Thaulow* näher untersucht worden.

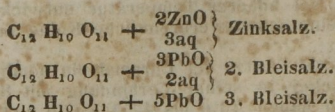
*Darstellung*: Man erhitzt 1 Theil Zucker oder Gummi mit 2 Theilen Salpetersäure, verdünnt mit 10 Theilen Wasser, solange man noch Einwirkung bemerkt, sättigt die erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk und vermischt sie alsdann mit neutralem essigsauerm Bleioxid; es bildet sich ein reichlicher weißer Niederschlag, der ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffsäure zerlegt wird. Die erhaltene saure Flüssigkeit wird zur Hälfte mit Kali neutralisirt und im Wasserbade verdampft, bei hinreichender Concentration überläßt man sie dem freiwilligen Verdampfen, wo saures zuckersaures Kali kristallisirt, was man durch Behandlung mit Kohle entfärbt. Die durch Verdampfen der farblosen Flüssigkeit erhaltenen Kristalle werden mit essigsauerm Bleioxid zerlegt und aus dem erhaltenen reinen Bleiniederschlag durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoffsäure die Säure im reinen Zustande dargestellt.

*Eigenschaften*: In verdünntem Zustande schwach saure Flüssigkeit, in concentrirtem ein sehr saurer farbloser Syrup, in dem sich nach langem Stehen farblose Kristalle bilden (*Guerin*); sie fällt Baryt- und Kalkwasser in weißen Flocken, die in einem Ueberschufs der Säure verschwinden, schlägt Kalk und Barytsalze nicht nieder, bringt in salpetersauerm Silberoxid keinen Niederschlag hervor; setzt man zu dieser Mischung Ammoniak, so entsteht ein weißer Niederschlag, der bei dem gelindesten Erwärmen zu Metall reducirt wird, was die Oberfläche des Gefäßes mit einem spiegelnden Ueberzug bekleidet. Durch Erwärmen mit Salpetersäure entsteht daraus Klee- und Kohlensäure, mit Manganhyperoxid und Schwefelsäure erhitzt liefert sie Ameisensäure. Mit wässerigen Alkalien im Ueberschufs erwärmt bräunt sie sich stark. Die Zuckersäure löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, sehr wenig in Aether; sie löst Zink und Eisen mit Entwicklung von Wasserstoffgas auf; in verdünntem Zustande aufbewahrt zersetzt sie sich, sie bedeckt sich mit Schimmel.

### Zuckersaure Salze.

Die Zuckersäure ist ausgezeichnet durch die zahlreiche Klasse von Verbindungen, die sie mit Basen liefert. Indem von den 5 Atomen Wasser, die in ihrer Formel die Function einer Basis vertreten, ein, zwei und mehr Atome durch Metalloxyde vertreten werden, entstehen fünf Reihen von Salzen, von denen die folgenden, deren Zusammensetzung bekannt ist, hier erwähnt werden:





Wenn man die Bestandtheile des Wassers, das in diesen Formeln als die Funktion einer Basis vertretend aufgeführt ist, zu den Elementen der Säure rechnet, so beobachtet man leicht, daß die Zuckersäure die Elemente von zwei Atomen Schleimsäure  $\text{C}_{12} \text{H}_{20} \text{O}_{16} = 2\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_8$  enthält, daß das Zink- und Bleisalz eine dem schleimsauren Silberoxid analoge Zusammensetzung haben, daß mehrere der andern Salze mit den analogen citronsauren isomer erscheinen. Die Erzeugung einer isomeren Säure durch einen Oxidationsproceß aus zwei Materien (Zucker und Milchzucker), welche durch Gährung einerlei Produkte liefern, macht die Frage über eine ähnliche Constitution beider zu einer höchst interessanten Aufgabe.

Was die Eigenschaften der zuckersauren Salze betrifft, so bieten sie wenig Interesse dar; das einatomige Kalisalz kristallisirt in farblosen, feinen, kurzen, concentrisch gruppirten, schiefen rhombischen Nadeln oder Prismen, es ist in kaltem Wasser schwerlöslich; das einatomige Ammoniaksalz besitzt das nemliche Aussehen und ist in 82 Th. kaltem, in 4 Th. siedendem Wasser löslich. Die zweiatomigen Natron- und Ammoniaksalze sind nicht kristallisirbar, das letztere verliert beim Abdampfen Ammoniak und geht theilweise in saures Salz über. Das zweiatomige Zinksalz erhält man durch Auflösung von Metall in der wässrigen Säure, sobald die Flüssigkeit sich der Neutralität nähert, schlägt es sich als weißes, kristallinisches, körniges Pulver nieder; das zwei- und dreiatomige Bleisalz erhält man durch Fällung des einatomigen Kalisalzes mit salpeter- oder essigsaurem Bleioxid; das fünfatomige Bleisalz bildet sich als ein schwerer, körniger Niederschlag, wenn in eine kochende Auflösung von essigsaurem Bleioxid die Säure oder eine Auflösung des Kalisalzes tropfenweise zugesetzt wird.

### Uebersicht der Zusammensetzung der Verbindungen der Zuckerarten und ihrer Zersetzungsprodukte.

Die Analysen der Verbindungen des Zuckers mit Basen und Säuren, so wichtig sie auch für die nähere Kenntnifs dieser verbreiteten und eine so wichtige Rolle in der Natur spielenden Materien sind, lassen stets noch eine große Ungewissheit über die Formel, welche ihre wahre Constitution ausdrückt. Obwohl Rohr- und Traubenzucker durch ihren Geschmack und durch manche Produkte, die sie durch ihre Zersetzung liefern, große Aehnlichkeit miteinander haben, so ist es dennoch, wenn ihr chemisches Verhalten beachtet wird, ausserordentlich wahrscheinlich, daß beide einander nicht näher als wie Stärke und Holzfaser zum Traubenzucker stehen. Die concentrirten Mineralsäuren, welche auf den Traubenzucker kaum eine Wirkung äussern, zerstören den Rohrzucker mit der größten Leichtigkeit, und umgekehrt läßt sich ohne Zersetzung kaum ein Alkali mit Traubenzucker zusammenbringen, während Rohrzucker mit Kalk, Baryt und Bleioxid Verbindungen bilden, die sich in trockenem Zustande nicht verändern. Traubenzucker bildet mit Alkalien eine ganz verschiedene Reihe von Zersetzungsprodukten als wie Rohrzucker (*Braconnot*), und ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht ist eben so entgegengesetzt (*Biot*). Wäre ihre Constitution ähnlich und beide nur durch einen verschiedenen Hydratzustand von einander verschieden, so müßte sich der Traubenzucker mit derselben Leichtigkeit in Rohrzucker verwandeln lassen als wie es umgekehrt geschieht, und jeder Anhaltspunkt zur Erklärung ihres so ganz entgegengesetzten chemischen Verhaltens würde fehlen.

Die Aehnlichkeit zwischen beiden erstreckt sich nur auf ihren Geschmack, den sie mit andern Substanzen theilen, auf ihre Fähigkeit mit

Kochsalz eine Verbindung einzugehen, und auf die Eigenschaft durch Gäh- rung bei Berührung mit Hefe in einerlei Produkte zu zerfallen; allein man kann mit Gewisheit annehmen, dafs der Rohrzucker erst nach seiner Um- wandlung in Traubenzucker gähungsfähig wird.

Die Zusammensetzung der Transformations- und Zersetzungsprodukte der Zuckerarten ist folgende:

- $C_{12} H_{18} O_9 + 2aq$  Rohrzucker.  
 $C_{12} H_{18} O_9$  Caramel.  
 $C_{12} H_{18} O_{15}$  Zuckersäure (*Thalow*) in dem sauren Kalisalz.  
 $C_{12} H_{16} O_{14}$  do. in dem Zinksalz.  
 $C_{12} H_{14} O_{15}$  in dem 2ten Bleisalz.  
 $C_{12} H_{10} O_{11}$  in dem 5atomigen Bleisalz.  
 $2\frac{1}{2}C_{12} H_{12} O_6$  Sacchulmsäure (*Malaguti, Boullay*).  
 $2C_{12} H_{12} O_6 + H_6 O_3$  Glucinsäure.  
 $2C_{12} H_{10} O_4 + H_2 O$  braune Materie aus Rohrzucker mit concen- trirter Salzsäure (*Stein*).  
 $2C_{12} H_{12} O_3$  Melasinsäure (*Peligot*).

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dafs 7 Atome wasserfreier Zucker die Elemente von 1 At. Zuckersäure, 3 At. Melasinsäure und 17 At. Wasser enthalten; 2 Atome Zuckersäure enthalten ferner die Bestand- theile von 1 At. Melasinsäure, 1 At. Ameisensäure und 4 At. Kleesäure. Diese Betrachtung dürfte vielleicht zur Aufklärung der Bildung der Me- lasinsäure führen können. Jedenfalls verdient hervorgehoben zu werden, dafs die Zuckersäure eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome mit dem Zucker gemein hat, und dafs ihre Bildung auf eine ähnliche Weise vor sich zu gehen scheint wie die der Essigsäure aus Alkohol.

Aus dem Verhalten der abgehandelten Zuckerarten geht für den Pro- cess ihrer Darstellung hervor, dafs Pflanzensäften, welche freie Pflanzen- säuren und Rohrzucker enthalten, beim Erhitzen zum Sieden und Abdamp- fen keinen Rohrzucker, sondern Traubenzucker und Verbindungen des letzteren mit Pflanzensäuren liefern, die unkristallisirbar sind. Aber bei lang anhaltendem Erhitzen des Rohrzuckers für sich, bei seinem Contact mit Schwefelsäure, noch schneller beim Erhitzen damit, wird er theilweise ebenfalls in Traubenzucker umgeändert. Dieser letztere nun, welcher demnach nur selten in den Flüssigkeiten fehlt, aus denen man in den Zuckerfabriken den Rohrzucker gewinnt, geht bei dem Klären des Saftes mit ätzendem Kalk schnell und leicht entweder in Glucinsäure oder in Melasinsäure über; durch die Bildung der ersteren verschwindet ein Ae- quivalent von Zucker für jedes Aequivalent Kalk, es entsteht glucinsaurer Kalk in der Melasse. Der Saft der Runkelrüben enthält Kochsalz und Kalisalze; mit dem Kochsalz geht der Rohrzucker eine an der Luft zer- stiefsliche Verbindung ein, und 6 Theile Zucker werden für jeden Theil Kochsalz als unkristallisirbarer Syrup in der Mutterlauge bleiben. Die Kalisalze werden durch den ätzenden Kalk zerlegt, der concentrirte Sy- rup enthält freies Kali, durch die Einwirkung desselben auf den Zucker in der Wärme entsteht Melasinsäure, welche den Syrup dunkelbraun färbt. Es ist klar, dafs die von vielen Fabrikanten nach der Klärung des Saftes mit Kalkmilch vorgeschlagene Neutralisation des freien Alkali's mit Schwe- felsäure (*Kodweis*, *Annaleu der Pharmacie* Bd. XII. S. 61) der Theorie vollkommen entspricht, indem sie von der Praxis längst schon die Bestä- tigung erhalten hat.

### Milchzucker.

Formel:  $C_{24} H_{48} O_{24}$  oder  $C_{24} H_{37} O_{19} + 5aq$ , bei  $130^\circ$  getrocknet  $C_{24} H_{38} O_{19} + 3aq$ , in Verbindung mit Bleioxid  $C_{24} H_{38} O_{19} + 5PbO$  und  $C_{24} H_{38} O_{10} + 10PbO$ . (*Berzelius*.)  
 Zuerst von *Bertholdi* 1619 beobachtet, bis jetzt ist er ausschliesslich nur als Bestandtheil der Milch der Säugethiere bekannt.



§. 145. *Darstellung*: Durch Verdunstung und Kristallisation aus den Molken. Durch Behandlung mit geglühter Holzkohle und neue Kristallisationen erhält man die Kristalle farblos.

§. 146. *Eigenschaften*: Der Milchzucker kristallisirt aus wässerigen Lösungen in harten, zwischen den Zähnen krachenden, weissen durchscheinenden, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Prismen, von blätterigem Gefüge und 1,543 spec. Gewicht; löst sich in 5—6 Th. kaltem, in  $2\frac{1}{2}$  kochendem Wasser, ohne einen Syrup zu bilden. Die Kristalle auf die Zunge gebracht, besitzen einen schwach süßen Geschmack, in der concentrirten Auflösung ist derselbe hervorstechender. Zuerst bis  $120^\circ$ , sodann bis  $140^\circ$  erwärmt verliert er sein Wasser ohne zu schmelzen; schnell und stark erhitzt schmilzt er unter starker Färbung bei  $150^\circ$ , er verliert, wenn das Schmelzen verhütet wurde, 5,3 p. c. Wasser = 1 At.; verändert sich nicht an der Luft, nicht bei  $100^\circ$ , und ist in Aether und Alkohol unlöslich. In sauren und alkalischen Flüssigkeiten ist der Milchzucker viel löslicher als in reinem Wasser, in Metallauflösungen bringt der Milchzucker keinen Niederschlag hervor, seine Auflösung wird durch Galläpfelinfusion nicht gefällt.

Mit verdünnten Mineralsäuren, Schwefel- oder Salzsäure gekocht, verwandelt sich der Milchzucker in Traubenzucker, er liefert nach Vogel etwas weniger als sein eigenes Gewicht. (Der Theorie nach sollten 100 Theile durch Aufnahme von 2 At. Wasser 103,8 Th. geben.)

Mit concentrirten Mineralsäuren liefert er die nemlichen Materien (Sachulmin und Sachulmsäure), wie der Traubenzucker, und beim Zusammenreiben mit Kalihydrat und Wasser löst er sich unter Erhitzung auf zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher Weingeist eine fade und bitter-schmeckende, an der Luft Feuchtigkeit anziehende, dicke Flüssigkeit fällt, welche Metallsalze fällt (*Bouillon-Lagrange* und *Vogel*). Der Weingeist soll hierbei essigsäures Kali aufnehmen. In welcher Beziehung dieselbe zu dem Milchzucker und der Glucinsäure steht, bleibt noch auszumitteln.

Mit Salpetersäure erwärmt liefert der Milchzucker Schleimsäure, von welcher ein Theil in Kleesäure verwandelt wird. Gegen leicht reducirbare Metalloxyde verhält sich der Milchzucker ähnlich wie Rohr- und Traubenzucker, die Oxide werden in Oxidul und Metall verwandelt, während sich Ameisensäure bildet; Metallauflösungen zugesetzt verhindert er die Fällung vieler Oxide durch Alkalien. Wässerige Arsensäure nimmt, mit Milchzuckerauflösung gemischt, nach einiger Zeit eine rothbraune Farbe an; in Pulvergestalt absorbirt der Milchzucker Ammoniak (*Berzelius*) und salzsaures Gas (*Bouillon-Lagrange* und *Vogel*), er geht eine Verbindung mit Bleioxid ein. — Geht mit Hefe und in der Milch in geistige Gährung über.

*Milchzucker-Bleioxid*. Bei Digestion einer Milchzuckerauflösung mit Bleioxid in der Siedhitze bräunt sich die Flüssigkeit, unterhalb  $60^\circ$  bleibt sie farblos; es bilden sich hierbei drei Verbindungsstufen, ein schweres körniges, nach dem Trocknen gelbes Pulver liegt auf dem Boden des Gefäßes, es enthält 87,2 p. c. Bleioxid; eine weiße schleimige, nach dem Trocknen durchscheinend und gelblich werdende Verbindung schwimmt in der Flüssigkeit, sie enthält 63,529 Bleioxid. Die klare Flüssigkeit von beiden abfiltrirt hinterläßt nach dem Trocknen eine durchsichtige, gummiartige, bei  $100^\circ$  gelbe Masse, welche 18,12 p. c. Bleioxid enthält (*Berzelius*).

## Oxidationsprodukte des Milchzuckers.

## Schleimsäure.

Zweibasische Säure. Formel:  $C_{12}H_{16}O_{14} + 2aq$ . Symb.  $\bar{M} + 2aq$  (Berzelius, Malaguti). Von Scheele entdeckt.

**Bildung:** Bei der Behandlung des Milchzuckers, Gummi's, Gallensäfs, Mannit mit verdünnter Salpetersäure. Aus 1 At. kristallisirtem Milchzucker entstehen 2 At. kristallisirte Schleimsäure, indem zu den Bestandtheilen des ersteren 12 Atome Sauerstoff treten, während 4 Atome Wasser abgeschieden werden.

**Darstellung:** 1 Theil Milchzucker (oder Gummi) wird in einer Retorte oder Porzellanschale in 4 Th. Salpetersäure von 1,42 und 1 Th. Wasser aufgelöst und bis zum Aufhören des Aufbrausens erwärmt; beim Erkalten fällt die Schleimsäure nieder; aus Milchzucker wird sie stets rein erhalten, aus Gummi ist sie kalkhaltig, man reinigt die letztere durch Auflösung in einem Alkali und Fällung durch eine Säure.

**Eigenschaften:** Weißes kristallinisches Pulver von sandig säuerlichem Geschmack, röthet die Pflanzenfarben, in 66 Th. siedendem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, schwerlöslich in verdünnten Säuren, löst sich mit carminrother Farbe, bei starker Erhitzung unter Schwärzung, in concentrirter Schwefelsäure, es entsteht hierbei wahrscheinlich eine Doppelverbindung beider Säuren; mit Baryt neutralisirt bleibt nemlich in der Auflösung eine große Menge Baryt (Malaguti); wird durch anhaltendes Sieden, Abdampfen bei 100° in modificirte Schleimsäure verwandelt; bei der trocknen Destillation schwärzt sie sich, unter andern Produkten sublimirt Pyroschleimsäure.

## Schleimsaure Salze.

Die Schleimsäure neutralisirt 2 Atome Basis, indem die beiden als Hydratwasser in der Formel aufgeführten Atome Wasser ganz oder zum Theil ersetzt werden durch Aequivalente von Metalloxiden. Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich, die andern, welche eine alkalische Erde oder ein schweres Metalloxid enthalten, sind unlöslich. Durch Behandlung mit Mineralsäuren werden die Metalloxide unter Freiwerdung der Schleimsäure entzogen. Das Silbersalz enthält 2 Aeq. Silberoxid, das Bleisalz ist  $M, 2PbO + 2aq$ ; sie bildet mit Kali und Natron 2 Reihen von Salzen, in der einen Reihe ist ein Atom Wasser durch 1 Atom des Alkali's, in der andern sind zwei Atome Wasser durch 2 At. Alkali ersetzt. Diese Salze sind ihrer Zusammensetzung nach nur wenig bekannt. Das schleimsaure Silberoxid erhält man in Gestalt eines weißen gelatinösen Niederschlags.

**Schleimsaures Ammoniak;**  $\bar{M} + 2AdH_4O$  (Malaguti). — **Darstellung:** Eine reine warme Auflösung von Schleimsäure wird mit kohlen-saurem Ammoniak übersättigt; nach dem Erkalten kristallisirt das Salz in vierseitigen abgeplatteten Prismen; sie lassen sich ohne Zersetzung umkristallisiren und verlieren bei 110° kein Ammoniak (Malaguti).

**Schleimsaures Aethyloxid;**  $\bar{M}, 2AeO$ . Von Malaguti entdeckt. — **Darstellung:** Man löst 1 Th. Schleimsäure in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung, der schwarzgewordenen Mischung setzt man 4 Th. Alkohol von 0,814 zu und läßt 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit alles zu einem Haufwerke von gefärbten Kristallen erstarrt ist, die man durch Waschen und neue Kristallisationen aus Alkohol rein erhält.

**Eigenschaften:** Farblose, durchscheinende, dreiseitige Prismen von 1,17 spec. Gewicht bei 20°, bei 158° schmelzbar, bei 135° erstarrend, zerlegen sich bei 170° in Alkohol, Kohlensäure, Essigsäure, Brenzschleimsäure, es bleibt Kohle im Rückstand, sie lösen sich wenig in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser, die Auflösung schmeckt bitter und liefert beim Erkalten vierseitige Prismen mit rhombischer Basis, von 1,32 spec. Ge-

wicht, bei  $158^{\circ}$  schmelzend und bei  $122^{\circ}$  erstarrend, sie lösen sich in 2,27 kaltem Wasser und 155 Th. kaltem Alkohol, in siedendem leichter, unlöslich in Aether. Zerlegt sich beim Sieden der wässerigen Auflösung, schneller beim Zusatz von Kalk-, Baryt- und Strontianwasser in Alkohol und schleimsaure Salze. Trocknes Ammoniakgas wirkt unter  $170^{\circ}$  nicht darauf ein, in Ammoniakgas der trocknen Destillation ausgesetzt erhält man daraus ein sehr aromatisch riechendes Oel, was sich in Wasser mit gelber Farbe löst. In Chlorgas gelinde geschmolzen entsteht daraus eine gelbe, nicht kristallinische, in Alkohol sehr lösliche Materie.

### Modificirte Schleimsäure.

Laugier beobachtete, dafs beim Kochen und kochendheissen Abdampfen einer gesättigten Auflösung von Schleimsäure in Wasser diese Säure neue Eigenschaften annimmt, es bleibt ein etwas gefärbter Rückstand von viel saureren Eigenschaften, als die Schleimsäure besitzt, sie geht in *modificirte Schleimsäure* über. Diese modificirte Schleimsäure unterscheidet sich von der Schleimsäure durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser und durch ihre Löslichkeit in Alkohol, so wie durch die Verschiedenheiten in den äusseren Eigenschaften der Verbindungen, die sie mit Basen bildet. Aus Alkohol kann sie durch freiwillige Verdunstung in quadratischen Blättchen kristallisirt erhalten werden, sie löst sich in 17,2 siedendem Wasser, in 73 Th. kaltem; löst man die kochend gesättigte Auflösung erkalten, so bilden sich darin Kristalle der gewöhnlichen Schleimsäure; ihre Salze sind leichter löslich wie die schleimsauren, in ihrer wässerigen Lösung sowie in Verbindung mit Basen geht sie leicht in gewöhnliche Schleimsäure über. Eine kochend gesättigte Lösung von modificirter Schleimsäure trübt sich bei Neutralisation mit Aetzammoniak, es schlägt ein unauf lösliches Ammoniak Salz dieser Säure nieder, während unter gleichen Verhältnissen eine Auflösung der gewöhnlichen Schleimsäure erst nach langer Zeit Kristalle absetzt. Durch trockne Destillation liefert die modificirte Schleimsäure die nemlichen Produkte wie die gewöhnliche.

In Beziehung auf die Zusammensetzung der kristallisirten veränderten Schleimsäure, hat *Malaguti* in beiden einerlei Mengen derselben Bestandtheile erhalten; durch die Analyse des Silbersalzes der modificirten Säure erhielt er hingegen weniger Silber als der Zusammensetzung des gewöhnlichen schleimsauren Silbers entspricht. Das Atomgewicht der letzteren ist 1208,546, das durch den Versuch gefundene der modificirten Säure 1329 und 1320, mithin um die Elemente eines Atoms Wasser gröfser. Die nähere Ausmittlung der Elemente dieses Silbersalzes kann allein die Frage über gleiche oder ungleiche Zusammensetzung beider Säuren zur Entscheidung bringen.

### Pyroschleimsäure. Symb. $p\bar{M} + aq$ .

Formel:  $C_{10}H_6O_3 + aq$ . (*Boussingault*, *Malaguti* und *Pelouze*). Von *Scheele* entdeckt und für Benzoësäure gehalten. *Bildung* durch trockne Destillation der *Schleimsäure*. 1 At. Schleimsäure enthält die Elemente von 1 At. Pyroschleimsäure, 6 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure. — *Darstellung*: Die flüchtigen, festen und flüssigen Produkte der Destillation der Schleimsäure werden zusammen im Wasserbade zur Trockne eingedampft und bei  $130 - 140^{\circ}$  der Sublimation unterworfen. Das erhaltene gelbliche weisse Sublimat reinigt man durch Kristallisation aus Wasser. — *Eigenschaften*: Weifse, lange, glänzende Blätter, bei  $130^{\circ}$  schmelzend, in etwas höherer Temperatur ohne Rückstand verdampfend, legt sich bei der Sublimation gewöhnlich in öligen Tropfen an, die beim Erkalten kristallinisch erstarren; sie ist unveränderlich an der Luft, in 26 Th. kaltem Wasser (*Houtton-Labillardiere*, in 4 Th. siedendem Wasser (*Trommsdorff*)) löslich. Aus Wasser kristallisirt besitzt sie das Ansehen der Benzoësäure, von der sie sich durch ihre gröfsere Löslichkeit in kaltem Wasser unterscheidet; sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch Salpetersäure nicht zersetzt.

*Pyroschleimsaure Salze.*

In den Verbindungen der Pyroschleimsäure mit Basen wird das Hydratwasser der Säure durch ein Aequivalent der Base ersetzt; das pyroschleimsaure Aethyloxid, -Baryt und -Silberoxid sind wasserfrei. Alle neutralen pyroschleimsauren Salze mit metallischer Basis sind löslich, die alkalischen sind leichtlöslich in Wasser und zum Theil in Alkohol, die übrigen schwerlöslich und kristallisirbar. Basisch essigsäures Bleioxid wird von der Säure gefällt.

*Pyroschleimsaures Aethyloxid*; p̄Mu, AeO. Von *Malaguti* entdeckt. — *Darstellung*: 10 Th. Pyroschleimsäure, 20 Th. Weingeist (von 0,814) und 5 Th. concentrirter Salzsäure werden unter 5maliger Cohobation der Destillation unterworfen. Das Produkt der letzteren Destillation liefert mit Wasser vermischte die Verbindung; sie scheidet sich in ölartigen Tropfen ab, welche nach einiger Zeit kristallinisch erstarren. Man wäscht sie mit Wasser und unterwirft sie der Destillation; das zuletzt übergehende ist rein und wasserfrei. — *Eigenschaften*: Farblose, durchsichtige, breitgedrückte Prismen mit rhomboidaler Zuspitzung, fettig im Anfühlen, von aromatisch eigenthümlichem Geruch und ähnlichem Geschmack und 1,297 spec. Gewicht, schmelzbar bei 34°, siedet bei 208—240°; das spec. Gewicht des Dampfes ist 4,859. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, nicht entzündlich in einer Lichtflamme, färbt sich beim Aufbewahren; in Ammoniakgas unveränderlich, zersetzbar durch Alkalien, löslich und zersetzbar durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure. In Chlorgas gebracht erleidet er eine eigenthümliche Veränderung, er schmilzt darin unter Erwärmung, ohne Entwicklung von Salzsäure oder einem andern Produkt und sein Gewicht verdoppelt sich. Nach der Entfernung des freien Chlors hat man eine syrupartige farblose Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruch und eine bitter anhaltendem Geschmack; sein spec. Gewicht ist 1,496, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in der Wärme zersetzbar unter Salzsäureentwicklung und Schwärzung, leichtlöslich in Alkohol und Aether, in Wasser und feuchter Luft undurchsichtig und milchähnlich werdend; er wird hierbei unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Mit Kalilauge in Berührung tritt starke Erhitzung ein, der Aether färbt sich und es bildet sich ein weißer käseähnlicher Absatz, der bei Zusatz von Wasser und Erwärmung verschwindet, die Auflösung entwickelt in diesem Fall Alkohol, sie ist braunroth gefärbt, enthält Chloralkalium, aber keine Pyroschleimsäure. In Alkohol gebracht, der mit Ammoniakgas gesättigt ist, schwärzt sich der Aether unter Bildung von Salmiak und blausaurem Ammoniak. Nach *Malaguti* verbindet sich das pyroschleimsaure Aethyloxid in diesem neuen Produkt mit 8 At. Chlor (seinem gleichen Gewicht). Seine empirische Formel ist  $C_{14}H_{16}O_6Cl_8$ , was mit dem Resultate seiner Analyse genau übereinstimmt. Ueber die Art, wie die Bestandtheile in diesem Produkt mit einander vereinigt sind, weiß man nichts, jedenfalls scheint die Entwicklung von Alkohol bei seiner Zersetzung mit Alkalien darauf hinzudeuten, daß die Pyroschleimsäure und nicht das Aethyloxid hierbei eine Veränderung erlitten hat. Die neue Verbindung kann nach *Berzelius* seyn ein Gemenge von pyrotraubensaurem Aethyloxid mit der niedrigsten Chlorstufe des Kohlenstoffs  $C_4H_{10}O$ ,  $C_6H_6O$ ,  $C_4Cl_6$ .

*Schwammzucker.*

*Wiggers* erhielt durch Ausziehung des Mutterkorns mit Alkohol und Behandlung des weingeistigen Extrakts mit Wasser eine süß schmeckende Flüssigkeit, aus der sich, zur Syrupconsistenz abgedampft, geschobene, vierseitige, mit zwei Flächen zugespitzte, farblose, durchsichtige Prismen absetzen, welche sich leicht im Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen und mit Hefe in Berührung Alkohol und Kohlensäure liefern; beim

*Liebig organ. Chemie.*

Erhitzen schmelzend, in höherer Temperatur sich mit Caramelgeruch verkohlend; mit Salpetersäure erhitzt liefern sie Kleesäure, mit essigsauerm Kupferoxid gekocht wird kein Kupferoxidul gefällt, eine Eigenschaft, worin sich diese Zuckerart von Rohrzucker unterscheidet. Nach einer von *Pelouze* und *J. L.* angestellten Analyse mit nicht ganz reiner Materie erhielten sie 38,3487 p. c. Kohlenstoff und die übrigen Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, in dem nämlichen Verhältniß wie im Wasser, so dafs seine Zusammensetzung durch die Formel  $C_{12}H_{26}O_{11}$  genau ausgedrückt wird.

Der unter dem Namen Schwammzucker von *Braconnot* beschriebene Körper ist Mannit.

### Geschmackloser Zucker.

*Thenard* erwähnt in seinem Handbuch der Chemie, 6. Ausg. T. 4. S. 351, dafs er zuweilen aus dem diabetischen Harn (*Diabetes insipidus*) anstatt des gewöhnlichen in seinem Verhalten mit dem Traubenzucker identischen Zuckers, eine grofse Quantität völlig geschmackloser oder sehr wenig süfser Kristalle erhalten habe, eine Beobachtung, die von *Bouchardat* neuerdings bestätigt wurde. Dieser geschmacklose Zucker geht mit Ferment in die Weingährung über, mit  $\frac{1}{10}$  Schwefelsäure und hinreichendem Wasser gekocht nimmt er den Geschmack des Traubenzuckers an, dessen Form und Löslichkeit er im übrigen besitzt. Dieser Körper verdient eine genauere Untersuchung.

### Vorkommen und Bildung des Zuckers.

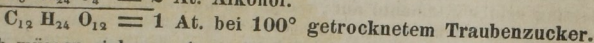
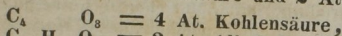
Bei dem Traubenzucker sind mehrere Verfahrungsweisen angegeben, aus denen hervorgeht, dafs Zucker aus Holzfaser und Stärke entstehen kann, wenn diese Materien unter gewissen Bedingungen mit Säuren in Berührung gebracht werden; es entsteht ebenfalls Zucker durch Berührung von Stärke mit einem warmen Auszug von gekeimtem Getreide; es ist ferner erwähnt worden, dafs durch Zerlegung des *Salicins*, des *Phloridzins* mit Säuren, dafs durch Berührung von *Amygdalin* mit dem Weifsen von süfsen und bitteren Mandeln unter andern Materien ebenfalls Zucker gebildet wird. Diese Entstehungsweisen sind für die Pflanzenphysiologie von grofser Wichtigkeit, indem sie Aufschluß über eine Menge von Erscheinungen geben. In Stärkmehl enthaltenden Früchten und Saamen entwickelt sich beim Keimungsprozefs Zucker, sie werden süfs, indem das Stärkmehl verschwindet; es ist evident, dafs hierbei die Veränderung von einer stickstoffhaltigen Materie abhängig ist, welche ein Auszug von gekeimtem Getreide aufgelöst enthält und die man *Diastase* genannt hat. Obwohl die eigentliche Wirkungsweise der *Diastase* noch nicht genügend erforscht ist, so bleibt es eine unläugbare Thatsache, dafs der Vorgang selbst kein organischer, sondern ein chemischer Procefs ist. Der Zucker wird bei der Entwicklung der jungen Pflanze zur Bildung ihres Skeletts verbraucht, er verschwindet bei den meisten mit der Entstehung der Holzfaser. Holzfaser und Zucker sind bei gleichem Kohlenstoffgehalt nur durch das Verhältnifs von einander verschieden, in welchem sie die Elemente des Wassers enthalten. Bei dem Reifen von fleischigen Früchten, Äpfeln, Birnen und anderm Winterobst bemerkt man die umgekehrte Erscheinung; im unreifen Zustande bestehen sie grosstentheils aus Zellgewebe, was die Elemente der Holzfaser enthält, in welchem ein Saft eingeschlossen ist, der wenig Zucker, eine gummige Materie und eine grofse Menge freie Säure enthält; bei dem Reifen derselben verschwindet ein Theil der Säure durch den Einflufs des Sauerstoffs der Luft, das Zellgewebe vermindert sich und an seiner Stelle vergröfsert sich der Gehalt an Zucker; anstatt einer harten, holzigen, sauren Frucht hat man bei manchen Birnsorten einige Wochen nachher, nachdem sie vom Baume genommen, einen syrupartigen, süfsen Saft, der von einer lederartigen Schale umgeben ist.

## Weingeistige Gährung.

Mit *geistiger Gährung* bezeichnet man eine eigenthümliche Zersetzungsweise der Zuckerarten, in der sich ihre Elemente zu neuen, unter denselben Umständen stets gleichbleibenden, Verbindungen ordnen.

Bei Berührung von vielen in Zersetzung begriffenen, faulenden oder verwesenden Materien mit einer Zuckerlösung verschwindet bei einer Temperatur zwischen  $+4^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  nach 24 Stunden oder länger der süsse Geschmack der Auflösung, es entwickelt sich reines kohlensaures Gas und die Flüssigkeit erhält berauschende Eigenschaften; sie enthält Alkohol, den man durch Destillation daraus gewinnt. Vergleicht man die Zusammensetzung der Produkte, die man bei diesem Zersetzungsproceß erhält, mit der des Zuckers, woraus sie hervorgegangen sind, so findet man in dem Kohlenstoffgehalte derselben den Kohlenstoffgehalt des Zuckers wieder.

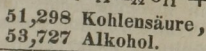
Der Traubenzucker enthält, in dem bei  $100^{\circ}$  getrockneten Zustande, die Elemente von 4 At. Kohlensäure und 2 At. Alkohol.



Hiernach müssen sich von 1 At. kristallisirtem Traubenzucker bei der Gährung 2 At. Wasser trennen, und 100 Th. von diesem Zucker müssen liefern 44,84 Kohlensäure, 47,12 Alkohol und 9,04 Wasser. *Guerin-Varry* erhielt in seinen Versuchen auf 10,572 Kohlensäure, 11,071 Alkohol und 10,632 Kohlensäure auf 11,066 Alkohol, in dem einen also auf 44,82 Kohlensäure 46,95 Alkohol, in dem andern auf dieselbe Menge Kohlensäure 47,0 Alkohol. Es geht hieraus hervor, dafs in der Gährung durch eine einfache Umsetzung der Elemente des Zuckers die neuen Produkte gebildet werden, ohne dafs die Elemente des Körpers, welcher die Metamorphose hervorbringt, Antheil daran nehmen.

Nach der Formel, die wir für die Zusammensetzung des kristallisirten Rohrzuckers angenommen haben, enthält derselbe die Elemente von 4 At. Kohlensäure, 2 At. Aethyloxid und 1 At. Wasser, und es fehlen mithin die Elemente von 1 At. Wasser, um bei seiner Zersetzung die nämlichen Produkte zu geben, die man von 1 At. trockenem Traubenzucker erhält.

Durch genaue Versuche ist ermittelt worden, dafs von 100 Theilen Rohrzucker 50,3 bis 51,27 Kohlensäure und 52,62 Alkohol erhalten werden. Die Summe der Gewichte der Produkte beträgt 103,89, mithin mehr als das Gewicht des der Gährung unterworfenen Zuckers. Diesen Mehrbetrag findet man als Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs, wo sie beide Wasser bilden, in dem erhaltenen Alkohol wieder. Es ist demnach gewifs, dafs bei der Gährung des Rohrzuckers die Elemente von 1 At. Wasser Antheil an der Metamorphose nehmen. 100 Theile Rohrzucker und 5,025 Wasser ( $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2O$ ) liefern bei der Gährung




---

105,023

Der Proceß der Gährung ist die Fäulnis eines stickstofffreien Körpers, das heist eine Metamorphose, in welcher sich die Elemente eines zusammengesetzten Atoms je nach ihren speciellen Anziehungen zu festeren, innigeren Verbindungen ordnen. Sie wird bewirkt durch alle Körper, deren Elemente sich an und für sich in einem Zustande der Umsetzung befinden. Bei sehr zusammengesetzten stickstoffhaltigen Materien fängt die Fäulnis (Gährung) für sich bei Gegenwart von Wasser und einer erhöhten Temperatur an und dauert von selbst bis zur Zerstörung des Körpers fort; stickstofffreie hingegen bedürfen der Gegenwart eines

in Fäulnifs (in Gährung) befindlichen stickstoffhaltigen Körpers; der in Zersetzung begriffene *Pflanzenleim*, *Kleber*, das *vegetabilische Eiweiß*, die man im Allgemeinen mit *Ferment* bezeichnet, eignen sich hierzu am besten; faulende thierische Stoffe jeder Art können aber dieselbe Zersetzung hervorbringen.

Die Gährung oder Fäulnifs findet nur bei zusammengesetzten organischen Atomen einer höheren Ordnung statt. Das Verhalten dieser Verbindungen gegen alle darauf einwirkende Agentien zeigt, dafs die Kraft, mit welcher ihre Elemente zu der eigenthümlichen Verbindung zusammengehalten sind, sehr schwach ist. Jeder darauf einwirkende Körper veranlafst eine neue Ordnung dieser Elemente, es entstehen neue zusammengesetzte Produkte, welche selbst in einer und derselben Zersetzungsweise von einander verschieden sind. Man kann annehmen, dafs die Atome dieser zusammengesetzten Körper, zu welchen die Zuckerarten gehören, nur durch das Beharrungsvermögen, durch die Trägheit zusammengehalten sind, dafs jede Störung des Gleichgewichts in der Anziehung der Elemente eine neue Ordnung derselben bedingt. Zu diesen Störungen gehört nun der Einflufs, den ein in Zersetzung begriffener Körper auf einen andern ausübt, welcher der nämlichen Zersetzungsweise fähig ist. Das Ferment ist ein faulender Körper, dessen Atome sich in einer beständigen Umsetzung, in einer unaufhörlichen Bewegung befinden. Diese Bewegung theilt sich den Atomen des Zuckers mit, sie hebt das statische Moment in der Anziehung seiner Elemente auf; indem sie aufhören in dem Zustande oder in der Ordnung zu beharren, in welcher sie Zucker bilden, vereinigen sie sich nach ihren speciellen Anziehungen. Der Kohlenstoff des Zuckers theilt sich in den Wasserstoff und Sauerstoff, es entsteht auf der einen Seite eine Kohlenstoffverbindung, welche den grössten Theil des Sauerstoffs (Kohlensäure), auf der andern eine Kohlenstoffverbindung, die allen Wasserstoff (Alkohol) enthält. Diese Zersetzungsweise ist bei allen faulenden oder überhaupt bei allen in einer Metamorphose begriffenen organischen Körpern die nämliche, nur mit dem Unterschiede, dafs die Produkte je nach der Zusammensetzung der in Fäulnifs begriffenen Materien wechseln.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der Rohrzucker, ehe er in die geistige Gährung übergeht, bei Berührung mit Ferment sich in Traubenzucker verwandelt, dafs es mithin der Traubenzucker allein ist, welcher in Kohlensäure und Alkohol hierbei zerfällt.

Milchzucker ist zu den Zuckerarten gerechnet worden, weil als eine wohlbewiesene Thatsache angesehen werden mufs, dafs derselbe in der Milch unter denselben Erscheinungen verschwindet, welche die Gährung der andern Zuckerarten charakterisiren, wenn sie sich selbst bei einer angemessenen Temperatur überlassen wird; es entwickelt sich nämlich kohlen-saures Gas und in der Flüssigkeit findet sich Alkohol. Auch bei dem Milchzucker ist es ausserordentlich wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewifs, dafs er vor seinem Zerfallen in die genannten Produkte in Traubenzucker übergeht, denn die Gährung der Milch findet erst nach ihrem Sauerwerden statt, und zu Ende derselben findet sich in dem Rückstande eine große Menge einer organischen Säure. Man weifs nun, dafs durch die Wirkung vieler Säuren der Milchzucker in Traubenzucker verwandelt wird und man kann kaum daran zweifeln, dafs vor oder während der Gährung der Milch die nämliche Transformation vor sich geht.

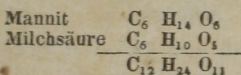
Bei der Gährung von zuckerhaltigen Pflanzensäften scheinen die Elemente anderer darin aufgelöster Bestandtheile wesentlichen Antheil an der Bildung der hierbei auftretenden Produkte zu nehmen. Durch die Einwirkung der Luft auf Trauben und Obst und andere Pflanzensäfte wird eine Veränderung der aufgelösten stickstoffhaltigen Materien des Klebers, Pflanzenleims, vegetabilischen Eiweißes eingeleitet, in Folge deren die Zersetzung des Zuckers beginnt und bis zu seinem völligen Verschwinden von selbst fortfährt. Nach dem Beginnen der Gährung dieser Pflanzensäfte kann die Luft abgeschlossen werden, ohne dafs damit selbst die Zersetzung aufgehoben wird, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Saftes schlagen sich unaufhörlich als sogenannte *Hefe*, *Ferment*, nieder, man findet in den

gegohrnen Flüssigkeiten neben Alkohol noch andere Substanzen, *Oenanthsäureäther*, *Fuselöl*, welche vor der Gährung in den Säften nicht vorhanden waren, sie sind höchst wahrscheinlich Erzeugnisse gegenseitiger Einwirkungen der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Saftes auf den darin enthaltenen Zucker; doch ist dieser Proceß nach dieser Seite hin zu wenig erforscht, als daß man jetzt schon eine Erklärung versuchen könnte.

Eine ganz bestimmte Aufeinanderwirkung der aufgelösten Stoffe findet in der sogenannten *schleimigen Gährung* statt, als deren Hauptprodukte *Mannit* und *Milchsäure* auftreten.

### Schleimige Gährung.

Wenn der Saft von Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln oder andern zuckerhaltigen Materien, einer Temperatur von 30—40° ausgesetzt wird, so stellt sich eine lebhaft Gasentwicklung ein, der Rohrzucker geht in Traubenzucker über, es entwickelt sich kohlen-saures Gas, nach beendigter Zersetzung ist der Zucker völlig verschwunden, in der Flüssigkeit findet man nur Spuren von Alkohol, an seiner Stelle enthält sie aber eine reichliche Menge *Milchsäure* und *Mannit*; sie enthält ausserdem einen durch Alkohol in Gestalt eines dicken syrupartigen Schleims fällbaren Körper, der genau die Zusammensetzung des arabischen Gummi's besitzt. *Milchsäure* und *Mannit* so wie der schleimige Körper scheinen hierbei in Folge der Einwirkung der stickstoffhaltigen eiweisartigen Bestandtheile des Saftes auf den Zucker entstanden zu seyn, ausser Ammoniak kann kein anderer stickstoffhaltiger Körper in der gegohrnen Flüssigkeit aufgefunden werden. Das arabische Gummi oder ein demselben gleich zusammengesetzter Körper enthält aber die Elemente des Rohrzuckers in den nämlichen Gewichts- und Atomverhältnissen, und *Milchsäure* und *Mannit* enthalten zusammen die Elemente des getrockneten Traubenzuckers minus 1 At. Sauerstoff.



Es ist denkbar, daß beide in Folge einer Desoxidation des Zuckers entstehen, von welchem 1 At. Sauerstoff an die Elemente der stickstoffhaltigen Bestandtheile getreten ist. Die schleimige Gährung wird in reinem Zucker hervorgerufen, wenn er in 20 Th. Wasser gelöst wird, welches vorher mit stärkmehlfreier Bierhefe oder mit Kleber gekocht wurde und man diese Auflösung einer Temperatur von 30—40° längere Zeit aussetzt. (*Desfosses, Pelouze.*) Verdünnte Schwefelsäure, Galläpfelaufgufs und viele andere Materien verhindern diese Zersetzung. Ihres Zusammenhanges wegen mit dem Zucker, der zu ihrer Entstehung Veranlassung giebt, sollen beide in dem Folgenden abgehandelt werden.

### Mannit.

Formel:  $C_6 H_{14} O_6$ . — Dieser Körper macht den Hauptbestandtheil der *Manna* aus, von welcher sein Name abgeleitet ist; er findet sich in dem ausgeschwitzten Saft mancher Kirsch- und Aepfel-Bäume, in vielen Schwämmen und manchen Wurzeln, namentlich im Selerie, in dem bei höherer Temperatur gegohrnen Saft der Runkelrüben, gelben Rüben und Zwiebeln; er ist ferner in der Flüssigkeit enthalten, welche bei der Verwandlung der Stärke in Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird.

§. 147. *Darstellung.* Zu seiner Darstellung benutzt man gewöhnlich seine Leichtkristallisirbarkeit aus Alkohol. Die Materien, welche Mannit enthalten, werden mit Alkohol kochend behandelt, in dem er sich leicht löst. Beim Erkalten



dieser Auflösung setzt er sich daraus größtentheils in feinen Kristallen ab, die man durch wiederholte Kristallisationen rein erhält. Um aus dem gegohrnen Saft der Runkelrüben Mannit zu erhalten, dampft man denselben nach Vollendung der schleimigen Gährung bis zur Syrupconsistenz ab, und mischt ihn noch heiß mit seinem gleichen Volumen Alkohol, wo sich ein dicker, schlüpfriger, zäher Schleim abscheidet. Aus der alkoholischen Lösung kristallisirt nach der Entfernung des Alkohols Mannit in gefärbten Kristallen, die man auf die beschriebene Weise reinigt.

§. 148. *Eigenschaften*: Der Mannit stellt sich gewöhnlich in dünnen, farblosen, durchscheinenden, seidenartig glänzenden, 4seitigen Prismen dar, von schwachem süßem Geschmack, ist leichtlöslich im Wasser, schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heißem Alkohol. Die wässerige Lösung kann durch faulende Stoffe nicht in Gährung versetzt werden; er schmilzt in der Hitze ohne Gewichtsverlust zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Wird durch Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure, nicht in Schleimsäure, durch Behandlung mit übermangansaurem Kali in kleesaures Kali verwandelt. Mit concentrirter Arsensäure in Berührung nimmt er eine ziegelrothe Farbe an. Seine wässerige Auflösung löst Bleioxid auf.

#### Milchsäure.

Formel der Milchsäure in dem Zinksalz:  $C_6H_{10}O_6$ . Symb.  $\bar{L}$ . Das Milchsäurehydrat ist  $C_6H_{10}O_6 + aq = \bar{L}, aq$ .

Entdeckt von *Scheele* in den sauren Molken. Als *Acide nancéique* beschrieben von *Bracconot*. Die Milchsäure kommt nach *Berzelius* als Bestandtheil vieler Flüssigkeiten des thierischen Körpers vor, namentlich ist sie in dem Urin, verbunden mit Harnstoff, vorhanden (*Henry*), sie erzeugt sich bei dem Sauerwerden der Milch, bei der Gährung vieler Pflanzensäfte und bei der Fäulniß thierischer Materien. Die Säure in dem gegohrnen Runkelrübensaft, den gegohrnen weißen Rüben (*Brassica Rapa*), dem Sauerkraut, den gegohrnen Abkochungen von Reis und Brechnüssen (*Nux vomica*), in saurerer Gerberlohe (*Jusée*), sauer gewordenem Hafer-schleim, Mandelemulsion, ist größtentheils reine Milchsäure.

*Darstellung*: Zu ihrer Darstellung wird milchsaurer Baryt in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit befreit man zuerst bei gelinder Wärme, zuletzt durch Abdampfen in der Leere über Schwefelsäure von allem Wasser. Man erhält auf diese Weise Milchsäurehydrat, was man durch Auflösung in Aether nach der Verdampfung des Aethers vollkommen rein erhält.

*Eigenschaften*: Das Hydrat der Milchsäure stellt eine syrupähnliche, farblose Flüssigkeit dar, von 1,215 spec. Gewicht bei 20°, von sehr saurem Geschmack, der sich durch Verdünnen mit Wasser auffallend vermindert, aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, sie ist mischbar mit Alkohol und Aether.

Bei einer Temperatur von 250° zerlegt sich das Milchsäurehydrat. Das bemerkenswerthe Produkt dieser Zersetzung ist ein weißer kristallinischer Körper, den man gewöhnlich *sublimirte Milchsäure* nannte. Der größte Theil der Milchsäure verwandelt sich in diese Materie, die

in weissen glänzenden Kristallen sublimirt. Durch Pressen zwischen Druckpapier und Kristallisation aus Alkohol wird sie vollkommen rein erhalten und stellt in diesem Zustande farblose, glänzende, rhomboidale Blätter dar, welche bei  $107^{\circ}$  schmelzen und bei  $250^{\circ}$  unverändert sublimiren. Die erhitzte Substanz verflüchtigt sich an der Luft in weissen reizenden Dämpfen, die sich entzünden lassen; sie besitzt einen schwach sauren Geschmack, löst sich sehr langsam in kaltem, schnell und leicht in kochendem Wasser, an der Luft ziehen die Kristalle Wasser an und zerfliessen. Aus diesen Auflösungen können die Kristalle nicht wiedererhalten werden; beim Abdampfen erhält man einen Syrup, welcher die Zusammensetzung des Milchsäurehydrats und alle ihre Eigenschaften besitzt.

Das Bemerkenswerthe in diesem Körper ist seine Zusammensetzung; sie wird durch die Formel  $C_6 H_8 O_4$  ausgedrückt und unterscheidet sich von der Zusammensetzung der Milchsäure durch die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser, welche die letztere mehr enthält, was ihre Bildung aus der Milchsäure erklärt. Als strenger Beweis für diese Zusammensetzung kann die Verwandlung in Milchsäurehydrat betrachtet werden, welche bei ihrer Auflösung in Wasser vor sich geht.

Da bis jetzt durch Verbindung der Milchsäure mit Basen nur das Hydratwasser des Hydrats, also nur 1 At. Wasser, abgeschieden und ersetzt werden konnte durch Aequivalente von Metalloxiden, und die damit verbundene Säure als wasserfrei zu betrachten ist, so scheint die sog. sublimirte Milchsäure ein Zersetzungsprodukt der wasserfreien Säure zu seyn, von der sich die Elemente von 1 At. Wasser getrennt haben. Eine nähere Untersuchung ihrer Eigenschaften so wie ein genaueres Studium der milchsäuren Salze muß diese Frage entscheiden. Jedenfalls bleibt es merkwürdig, daß dieses Sublimat die Fähigkeit besitzt, 2 At. Wasser wieder aufzunehmen, von denen nur 1 At. abscheidbar durch Metalloxide (durch Zinkoxid) ist.

Die Milchsäure löst frisch gefällten phosphorsauren Kalk in Menge auf, eine Eigenschaft, welche der Essigsäure abgeht; sie bringt Eiweiß zum Gerinnen, läßt sich mit kalter Milch ohne Veränderung mischen, coagulirt sie aber beim Erhitzen.

### Milchsaurer Harnstoff. Formel: $\bar{L}$ , $C_3 O_2 N_2 H_8$ .

Als Bestandtheil des Urins von *Cap* und *Henry* entdeckt.

*Darstellung.* Man erhält diese Verbindung direct durch wechselseitige Zersetzung von milchsäurem Kalk mit oxalsaurem Harnstoff; nach Entfernung des oxalsauren Kalks dampft man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab und läßt sie in einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure oder in der Leere kristallisiren.

Aus dem Menschenharn kann man diese Verbindung direct darstellen, wenn man ihn bis zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, durch Zusatz von kohlsaurem Kalk die freie Säure hinwegnimmt, die durch Abkühlen sich abscheidenden Salze entfernt und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Bildung eines kristallinischen Absatzes weiter concentrirt. Sie wird jetzt mit einer Mischung von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Aether bei gelinder Erwärmung digerirt, wo sich der milchsäure Harnstoff auflöst. Durch Verdampfung der Lösung erhält man ihn in gelblichen prismatischen Nadeln kristallisirt, die man durch Behandlung mit Kohle entfärbt.

*Eigenschaften.* Der milchsäure Harnstoff kristallisirt in sechsseitigen, farblosen Nadeln von frischem, stechendem Geschmack; die Kristalle ziehen Wasser aus der Luft an und zerfliessen, sie lösen sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Beim gelinden Erhitzen schmelzen sie und verflüchtigen sich ohne Zersetzung; bei raschem Erhitzen werden sie zersetzt, indem ein kohlgiger Rückstand bleibt.

Nach der Untersuchung von *Cap* und *Henry* unterscheidet sich der milchsäure Harnstoff in seiner Zusammensetzung von dem oxal- und salpetersauren Harnstoff, insofern die letzteren noch 1 At. Wasser in chemischer Verbindung enthalten, das in dem ersteren fehlt.

*Milchsaure Salze.*

In den neutralen milchsauren Salzen ist das Hydratwasser der Säure durch 1 Aeq. Metalloxid ersetzt; man kennt keine sauren Salze, wohl aber scheint sie basische Salze zu bilden, welche nicht untersucht sind. Die allgemeine Formel der neutralen milchsauren Salze ist  $\bar{L}$ , MO. Alle milchsauren Salze sind löslich im Wasser. Die Schwerlöslichkeit des milchsauren Zinkoxids in kaltem Wasser wurde von *Braconnot* zuerst zur Reindarstellung eines milchsauren Salzes und zur Scheidung von fremden Salzen benutzt.

*Milchsaures Aethyloxid* ist nicht bekannt.

*Milchsaures Ammoniumoxid, Kali, Natron*, sind zerfließlich.

*Milchsaurer Baryt.* Dieses Salz erhält man durch Fällung von milchsaurem Zinkoxid mit Barytwasser; es ist im Wasser sehr löslich und trocknet an der Luft zu einer durchscheinenden nicht kristallinischen Masse ein. Es dient zur Darstellung der Milchsäure.

*Milchsaurer Kalk;  $\bar{L}$ , CaO.* Dieses Salz ist in den Krähenaugen nach *Corriol* fertig gebildet enthalten. Man kann es daraus erhalten, wenn die geraspelten Krähenaugen mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit zur Extractconsistenz abgedampft und dieser Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt wird, welcher den milchsauren Kalk auflöst. Wird der Alkohol durch Destillation entfernt und die concentrirte Flüssigkeit der Ruhe überlassen, so kristallisirt daraus das Salz in gelben körnigen Kristallen, die man durch Behandlung mit Kohle und neue Kristallisationen reinigt. Die Krähenaugen enthalten 2—3 p. c. milchsauren Kalk. Man kann es leicht aus sauren Molken gewinnen, wenn diese bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt und die alkoholische Flüssigkeit, welche alle Milchsäure enthält, mit Kalkhydrat oder Kreide gesättigt wird. Man destillirt alsdann den Alkohol bis zur Trockne im Wasserbad ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und läßt ihn kristallisiren. (*Henry*.) Der milchsaurer Kalk kristallisirt in weissen concentrisch vereinigten feinen Nadeln, die sich in kochendem leichter wie in kaltem Wasser lösen; er enthält 29,5 p. c. Kristallwasser = 5 Atome, welche beim Erhitzen entweichen, während das Salz schmilzt.

*Milchsaures Zinkoxid;  $\bar{L}$ , ZnO.* Man stellt dieses Salz am besten aus Sauerkraut auf folgende Weise dar. Das Sauerkraut wird mit Wasser zum Sieden erhitzt und der heissen Flüssigkeit solange kohlenensaures Zinkoxid zugesetzt als man noch ein Aufbrausen bemerkt. Die Flüssigkeit wird geklärt und zur Syrupdicke abgedampft, wo das milchsaurer Zinkoxid kristallisirt. Die Kristalle entfärbt man durch Kohle und reinigt sie durch wiederholte Kristallisationen. Man verfährt auf dieselbe Weise, wenn man es aus sauren Molken oder aus Rübensaft darstellen will, mit dem Unterschied jedoch, daß man diese Flüssigkeiten bis zur schwachen Syrupconsistenz abdampft, mit Alkohol mischt, wo sich die Milchsäure löst, während Schleim, Milchzucker und fremde Substanzen zurückbleiben. Die alkoholische Lösung der Milchsäure behandelt man nach der Entfernung des Alkohols mit Zinkoxid wie oben angeführt.

Das milchsaurer Zinkoxid kristallisirt beim Erkalten der kochend heiss gesättigten Lösung in schiefen vierseitigen Prismen, welche 3 At. Wasser enthalten. Die wässrige Lösung giebt mit Alkohol vermischt einen weissen Niederschlag, welcher ein basisches Salz eingemengt enthält, was sich im Wasser löst und daraus kristallisirt; es scheint 3 At. Zinkoxid zu enthalten, doch bedarf diese Analyse einer Bestätigung.

Die folgenden milchsauren Salze: *Milchsaures Kali, Natron, Ammoniumoxid, Thonerde, Nickeloxid, Bleioxid, Quecksilberoxid*, sind leicht löslich und nicht in regelmäßigen Kristallen zu erhalten.

Milchsaure Bittererde bildet kleine Kristallblättchen, ist in 30 Th. kaltem Wasser löslich und enthält 3 At. Wasser.

Milchsaures Eisenoxidul,  $\bar{L}$ ,  $\text{FeO}$ , 3aq, — Kupferoxid,  $\bar{L}$ ,  $\text{CuO}$ , 2aq, — Silberoxid sind kristallisirbar.

## VI) Methyl.

Formel:  $\text{C}_2\text{H}_6$  Symb. Me.

2 At. Kohlenstoff	=	152,88
6 At. Wasserstoff	=	37,44
1 At. Methyl	=	190,32

Mit Methyl bezeichnen wir das hypothetische Radical des Holzgeistes und seiner Verbindungen, entsprechend in seinem chemischen Charakter dem Aethyl, von welchem es sich, wie man leicht bemerkt, durch seine Zusammensetzung unterscheidet. Seine Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor, Iod, Brom, können durch Behandlung des Methyloxidhydrats mit Schwefelsäure oder mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Iods gebildet und dargestellt werden.

Alle Verbindungen des Methyls lassen sich aus dem Holzgeist darstellen, welcher als Produkt der trocknen Destillation des Holzes zuerst von Taylor entdeckt wurde.

Die Ausmittelung seiner chemischen Natur, seiner Zusammensetzung so wie die seiner Verbindungen, gehört Dumas und Peligot an, welche ihre wichtigen Entdeckungen in den Annales de chimie Bd. LVIII. S. 5. bekannt gemacht haben. Alles Folgende ist aus ihren Abhandlungen entnommen.

## Methyloxid.

Formel:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{MeO}$ . (Dumas und Peligot, Kane.)

Darstellung: Man unterwirft eine Mischung von gleichen Raumtheilen Schwefelsäurehydrat und Methyloxidhydrat (reinem Holzgeist) der Destillation und leitet die sich entwickelnden Gase zuerst in Kalkmilch, sodann durch mehrere dreihalsige Flaschen, die mit reinem Wasser angefüllt sind. Die wässerigen Flüssigkeiten enthalten Methyloxid in Auflösung. Man erhält beim gelinden Erwärmen daraus reines Methyloxid, was sich als Gas entbindet; es wird über Quecksilber aufgefangen, und kann durch Stehenlassen über Kalihydrat von allem Wasser und den Dämpfen von Methyloxidhydrat, von denen es begleitet ist, befreit werden.

Eigenschaften: Farbloses Gas, von angenehmem Aethergeruch, leicht entzündlich, mit blafsblauer Flamme brennend, wird bei  $-16^\circ$  nicht flüchtig, löst sich in Wasser, was 37 Volumina davon aufnimmt und einen Aethergeruch und beifsenden Geschmack annimmt; es wird von Alkohol, von Methyloxidhydrat und concentrirter Schwefelsäure in größerer Quantität als von Wasser aufgenommen, durch Zusatz von Wasser trennt es sich von der Schwefelsäure. Leitet man gleichzeitig Methyloxidgas und die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einen abgekühlten Ballon, so vereinigen sich beide zu neutralem schwefelsaurem Methyloxid. (Regnault.) Es vereinigt sich mit den übrigen Sauerstoffsäuren zu neutralen und sauren Methyloxidsalzen. Seiner Zusammensetzung nach enthält es die nämlichen Bestandtheile und in dem nämlichen relativen Verhältnisse wie das Aethylhydrat (Alkohol). Nach dem specifischen Gewichte des Gases 1,6008 enthält es in 1 Vol. Ein Vol. Kohlenstoff, 3 Vol. Wasserstoff und  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoffgas.