

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

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

VI) Methyl.

Formel: C_2H_6 Symb. Me.

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

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

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

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

Methyloxid.

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

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

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

*Methyloxidhydrat. Holzgeist.*Formel: $C_2H_6O + aq.$ Symb. MeO, aq.

Darstellung: Der im Handel vorkommende Holzgeist ist sehr unrein, er enthält neben Methyloxidhydrat, was darin in größter Menge vorhanden ist, Aceton und mehrere andere brennbare Flüssigkeiten. Die Fähigkeit des Methyloxidhydrats, mit Chlorcalcium eine Verbindung einzugehen, welche beim Siedpunkte des Wassers nur schwierig getrennt wird, benutzt man vortheilhaft zu seiner Reinigung. Zu diesem Zwecke wird der concentrirte käufliche Holzgeist mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium in einer Retorte zusammengebracht, und die Mischung im Wasserbade bei Siedhitze so lange erhitzt, als noch flüchtige Materien überdestilliren. Zu dem Rückstand in der Retorte bringt man ein dem Volumen des angewendeten Holzgeistes gleiches Volumen Wasser und setzt die Destillation im Wasserbade fort. Das jetzt übergehende ist wasserhaltiges reines Methyloxid, was man durch Rectifikation über gebrannten Kalk rein und wasserfrei erhält.

Es ist zuweilen der Fall, das bei dieser zweiten Destillation die ersten übergehenden Tropfen, wenn sie mit Wasser vermischt werden, sich noch milchig trüben; in diesem Falle muß die Vorlage gewechselt werden.

Eigenschaften: Das Methyloxidhydrat stellt eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit dar von eigenthümlichem aromatisch brenzlichem, dem Essigäther und Alkohol ähnlichen Geruch, es ist leicht entzündlich und brennt mit wenig leuchtender Flamme. Es ist mischbar mit Wasser ohne Trübung, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, es siedet unter einem Luftdruck von 761^{mm} bei 66°, 5° (*Dumas*), unter 774^{mm} Druck bei 60° (*Kane*) und hat ein spec. Gewicht von 0,798 bei 20° C. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 1,120.

Bei der Destillation von Methyloxidhydrat mit Braunstein und Schwefelsäure oder bei Berührung mit Platinschwarz und Luft entstehen eine Reihe Oxidationsprodukte, unter welchen *Ameisensäure* und *Formomethylal* die bemerkenswerthesten sind. Mit einem Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure erhitzt wird das Methyloxid in Wasser und Oxalsäure zersetzt, setzt man der Mischung salpetersaures Silberoxid hinzu, und entfernt durch Verdampfen die Salpetersäure, so bleibt ein weißer Rückstand von oxalsauerm Silberoxid. Durch Chlor wird er schnell und leicht und mit starker Wärmeentwicklung unter Bildung von chlorhaltigen Produkten zersetzt. Mit Kalium in Berührung entwickelt er reines Wasserstoffgas, es entsteht eine Verbindung von Kaliumoxid mit Methyloxid, welche gelöst bleibt. (*Boeckmann*.) Das Methyloxidhydrat löst in der Wärme geringe Mengen von Schwefel, Phosphor und viele Harze auf, ist mischbar mit den meisten ätherischen Ölen und geht kristallinische Verbindungen ein mit Baryt, Kalk und Chlorcalcium.

Methyloxidhydrat und Baryt. Formel: $MeO, aq + BaO.$ (*Dumas*.) Reiner Baryt löst sich leicht in Methyloxidhydrat unter Erwärmung auf, die Auflösung wird braun an der Luft, in der Leere abgedampft erhält man daraus seidenglänzende Kristallnadeln, welche in der Wärme schmelzen und bei erhöhter Temperatur kohlen-sauren Baryt und Kohle hinterlassen. Im Anfang dieser Zersetzung destillirt Holzgeist, zuletzt ein ölähnlicher Körper über. Nach der Analyse von *Dumas* und *Petigot* enthalten 100 Theile dieser Verbindung 70,5 Baryt, woraus sich obige Formel entwickelt.

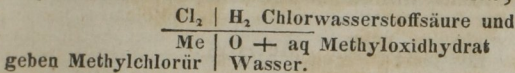
Methyloxidhydrat und Chlorcalcium. Formel: $2(MeO, aq) + Cl_2Ca.$ (*Kane*.) Chlorcalcium löst sich mit großer Leichtigkeit und unter starker Erhitzung in Methyloxidhydrat; läßt man die warm gesättigte Auflösung erkalten, so geseht die Flüssigkeit meistens zu einer kristallinischen Masse; aus minder concentrirten Auflösungen erhält man beim Abkühlen breite, sechseitige Tafeln, welche an der Luft zerfließen. In der Leere über Schwefelsäure getrocknet hinterlassen sie nach dem Glühen 46,7 p. c.

Chlorcalcium. Durch Wasser wird die Verbindung unter Abscheidung des Methyloxidhydrats zerlegt.

Methyl und Haloide.

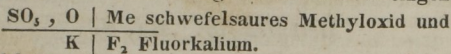
Die Verbindungen des Methyls mit Chlor, Brom und Iod werden entweder direct durch Zusammenbringen der Wasserstoffsäuren dieser Haloide mit Methyloxidhydrat oder durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit den correspondirenden Metallhaloiden hervorgebracht.

In dem ersteren Falle verbindet sich der Sauerstoff des Methyloxids mit dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure, während das Haloid (Chlor, Brom, Iod, Fluor) an die Stelle des Sauerstoffs tritt, z. B.:



geben Methylchlorür

oder das Metall des Metallhaloids oxidirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Methyloxids zu Metalloxid, was sich mit der Schwefelsäure vereinigt, während das Methyl eine Verbindung mit dem Haloid eingeht.



geben schwefelsaures

Kali und Methylfluorür.

Die Methylhaloide sind ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, unzersetzbar durch Berührung mit Wasser und höchst schwierig durch ätzende Alkalien, die davon nicht zerlegt werden. Durch Auflösungen von Alkalien in Alkohol oder Methyloxidhydrat werden sie hingegen zersetzt; Metallhaloide und Methyloxidhydrat sind die Produkte dieser Zersetzung. In ihren Auflösungen in Methyloxidhydrat oder Alkohol zeigen Metallsalze die Gegenwart der Haloide nicht an, sie sind brennbar, leicht entzündlich, unter den Produkten der Verbrennung findet sich stets das Haloid in seiner Wasserstoffverbindung wieder. Methylchlorür entwickelt hierbei Chlorwasserstoffsäure u. s. w. Durch glühende Röhren getrieben werden diese Verbindungen zersetzt, es bilden sich Haloidwasserstoffsäuren und brennbare Kohlenwasserstoffgase unter Absatz von Kohle.

Methylchlorür.

Formel: Me, Cl₂. (Dumas und Peligot.)

Am reinsten erhält man diese Verbindung durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit trockenem Kochsalz, oder durch Destillation von Kochsalz, Schwefelsäure und Methyloxidhydrat. Die Produkte der Destillation müssen durch Wasser geleitet werden, welches schweflige Säure, Methyloxidhydrat und Methyloxid aufnimmt.

Eigenschaften: Farbloses Gas von ätherartigem Geruch und süßlichem Geschmack; 1 Vol. Wasser löst bei 16° und 765^{mm}. Barometerstand 2,8 Vol. Methylchlorürgas auf, es ist entzündlich und brennt mit leuchtender, an dem Saume grüngelblicher Flamme, sein spec. Gewicht ist 1,7378, es enthält $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor-, $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlen- und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas; bei -18° C. behält es seine Gasform.

Methyliodür.

Formel: Me, I₂ (Dumas).

Zu seiner Darstellung bringt man 12—15 Th. Methyloxidhydrat und 8 Th. Iod in eine Retorte, setzt nach und nach 1 Theil Phosphor in kleinen Stücken zu und unterwirft das Ganze der Destillation. Beim Ver-

mischen des Destillats mit Wasser scheidet sich das Methylodür ab, es wird durch neue Destillationen über Chlorcalcium und Bleioxid rein erhalten.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, schwer entzündlich, sie siedet bei 40 — 50° und besitzt ein spec. Gewicht von 2,237 bei 21°.

Methylfluorür. Me, F₂ (Dumas).

Darstellung: Durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit Fluorkalium. *Eigenschaften*: Farbloses Gas von angenehmem, ätherartigem Geruch und 1,186 spec. Gewicht, entzündlich, mit blauer Flamme brennend, in Wasser löslich was sein anderthalbfaches Volumen aufnimmt.

Methylcyanür. Me, Cy₂.

Durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxid mit Cyankalium erhält man Methylcyanür als eine im Wasser unlösliche ätherartige Flüssigkeit.

Methylsulfür. Me, S.

Diese Verbindung soll durch Destillation von Schwefelcalcium mit schwefelsaurem Methyloxid als ätherartige Flüssigkeit von knoblauchartigem unangenehmem Geruch erhalten werden können.

Methylsulfür - Schwefelwasserstoff (Sulphydrate de Sulfure de methylene).

Bei der Destillation von gleichen Theilen einer Auflösung von schwefelsaurem Methyloxid-Kali und schwefelwasserstoffsäurem Schwefelkalium geht ein äusserst flüchtiger Körper über, welcher den Geruch der entsprechenden Aethylverbindung besitzt. Derselbe stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche leichter wie Wasser ist und schon bei 20° siedet; gegen Quecksilber und Bleioxid verhält sie sich wie das schwefelwasserstoffsäure Aethylsulfür. Die Quecksilberverbindung ist weiss und kann aus Alkohol in glänzenden Blättern kristallisirt erhalten werden, welche bei 100° noch nicht schmelzen.

Methyloxidsalze.

Das Methyloxid bildet mit den Sauerstoffsäuren saure und neutrale Salze. In den neutralen Salzen ist das Hydratwasser der Säure durch 1 Aeq. Methyloxid ersetzt. Die sauren Salze sind Verbindungen von 1 Aeq. des neutralen Salzes mit 1 Aeq. des Hydrates der Säure.

Gegen Alkalien und Salze verhalten sich die neutralen und sauren Methyloxidsalze genau wie die entsprechenden Aethyloxidsalze, so dass man dieses Verhalten kennt, wenn man in der Beschreibung des letzteren für Aethyloxid, Methyloxid setzt.

Durch wasserfreie Metalloxide werden diese Verbindungen nicht zersetzt, leicht hingegen durch die Hydrate der Alkalien.

Schwefelsaures Methyloxid, neutrales.

Formel: MeO, SO₃ (Dumas und Peligot).

Beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Methyloxidhydrat wird, ähnlich wie beim Zusammenbringen von Alkohol mit demselben Körper, saures schwefelsaures Methyloxid gebildet, was sich beim Erhitzen unter Schwärzung in schweflige Säure, Methyloxid und neutrales schwefelsaures Methyloxid zersetzt; die Menge des letzteren steigt bis zu einem

gewissen Grade, wenn die Menge der Schwefelsäure vermehrt wird. Alle übrigen Erscheinungen, die man hierbei bemerkt, sind denen der Zersetzung von Alkohol durch Schwefelsäure vollkommen ähnlich.

Es ist schon früher bemerkt worden, dafs nach den Versuchen von *Regnault* Methyloxidgas und wasserfreie Schwefelsäure sich direct zu neutralem schwefelsaurem Methyloxid vereinigen.

Darstellung: Man unterwirft eine Mischung von 1 Theil Methyloxidhydrat mit 8—10 Th. Schwefelsäurehydrat der Destillation, wo unreines schwefelsaures Methyloxid in Gestalt eines ölähnlichen Liquidums übergeht, was man durch Waschen mit kaltem Wasser von Schwefelsäure, durch Stehenlassen über Chlorcalcium von Wasser und durch Rectifikation über gebrannten Kalk von schwefeliger Säure befreit und rein erhält. Man kann es ebenfalls durch Stehenlassen in der Leere über Schwefelsäure und Kalihydrat von Wasser, schwefeliger Säure und freiem Methyloxidhydrat befreien.

Eigenschaften: Farblose, schwere Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und 1,324 spec. Gew. bei 22°; sie siedet bei 188° C., bei 761^{mm}. und läfst sich ohne Veränderung destilliren.

Bei Berührung mit kaltem Wasser wird es allmählig, beim Erhitzen damit augenblicklich zersetzt, es entsteht in diesem Falle Methyloxidhydrat und saures schwefelsaures Methyloxid. Durch Berührung oder Destillation über wasserfreie Alkalien und Metalloxide erleidet es keine Veränderung, durch die Hydrate der Alkalien wird es hingegen schnell und rasch auf die nämliche Weise wie mit Wasser zersetzt, nur verbindet sich das Alkali mit dem sauren schwefelsauren Methyloxid zu einem Doppelsalz.

Beim Erhitzen mit Chlormetallen, Cyankalium, benzoesaurem, bernsteinsaurem etc. Alkali zersetzt sich das schwefelsaure Methyloxid, es entsteht ein schwefelsaures Salz, während Methylchlorür, -Cyanür oder Verbindungen des Methyloxids mit Benzoesäure, Bernsteinsäure etc. überdestilliren; es kann mit Vortheil zur Darstellung der übrigen Methyloxidsalze verwendet werden.

Die Verbindung enthält gleiche Volumina wasserfreier Schwefelsäure und Methyloxid, die sich auf die Hälfte verdichtet haben; das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,3634. Beim Zusammenbringen mit Ammoniakgas oder mit wässrigem Ammoniak entsteht *Sulfomethylan*.

Schwefelsaures Methyloxid, saures.

Formel: MeO , aq, 2SO_3 .

Diese Verbindung entsteht bei dem Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Methyloxidhydrat oder beim Auflösen von neutralem schwefelsaurem Methyloxid in heifsem Wasser; sie ist von *Dumas* und *Peligo*t und *Kane* gleichzeitig entdeckt worden.

Darstellung: Eine Auflösung von schwefelsaurem Methyloxid-Baryt wird mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig vermischt solange sich noch ein Niederschlag bildet. Die baryt- und schwefelsäurefreie Flüssigkeit dampft man in der Leere über Schwefelsäure ab. Man kann diese Verbindung ebenfalls aus dem schwefelsauren Methyloxid-Bleioxid durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoffgas gewinnen. Am leichtesten und reinsten erhält man diese Verbindung durch freiwillige Verdampfung der Auflösung des neutralen schwefelsauren Methyloxids in heifsem Wasser.

Eigenschaften: Syrupartige, farblose, sehr saure Flüssigkeit, welche in trockner Luft zu einem Haufwerke von feinen weifsen Nadeln erstarrt. Im luftleeren Raume zersetzt sich die aus dem Barytsalz dargestellte Verbindung schnell unter Entwicklung von schwefeliger Säure; aus schwefelsaurem Methyloxid erhalten ist sie beständiger. Anwendung von Wärme beschleunigt diese Zersetzung, sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und löst sich in Alkohol. Mit Basen zusammengebracht verbindet sie sich damit, es entstehen Doppelsalze, indem das Hydratwasser der Säure ersetzt wird durch 1 Aeq. Metalloxid; sie sind ohne Ausnahme in Wasser löslich.

Doppelverbindungen des Methyloxids.

Die löslichen Doppelverbindungen des schwefelsauren Methyloxids mit Metalloxiden zerlegen sich beim Kochen und Abdampfen analog den correspondirenden Aethyloxidverbindungen; bei der trocknen Destillation derselben erhält man unter andern Produkten eine reichliche Menge von neutralem schwefelsaurem Methyloxid.

Schwefelsaures Methyloxid-Ammoniumoxid so wie *schwefelsaures Methyloxid-Aethyloxid*, sind nicht bekannt.

Schwefelsaures Methyloxid-Kali; MeO , KO , 2SO_3 , aq (*Kane*). — Dieses Salz wird aus dem Baryt- oder Bleisalz durch Fällung mit kohlen-saurem Kali erhalten; es kristallisirt in kleinen, perlmutterglänzenden, rhomboidalen Tafeln, welche zerfielslich sind; von der correspondirenden Aethyloxidverbindung unterscheidet es sich durch den Gehalt an Kristallwasser, das in letzterer fehlt.

Wenn man in einer gesättigten Auflösung von Ferrocyankalium schwefelsaures Methyloxid-Kali auflöst und die Mischung beider abdampft, so kristallisirt zuerst eine beträchtliche Menge eines gelben, in Alkohol unlöslichen, zuletzt ein weißes, in Alkohol lösliches Salz; diese beiden Salze sind von *Gregory* entdeckt worden, und nach seiner Untersuchung sind es Doppelverbindungen, die gelbe von Ferrocyankalium mit Ferrocyanmethyl, die weiße von Methylcyanür mit saurem schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Methyloxidkali. Diese beiden Verbindungen verdienen eine genauere Untersuchung.

Schwefelsaures Methyloxid-Baryt; MeO , BaO , 2SO_3 , 3aq. — Zu seiner Darstellung sättigt man eine Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Methyloxidhydrat, die man bis zu ihrem Siedpunkte erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt hat, mit kohlen-saurem Baryt, zuletzt mit Barythydrat, entfernt durch einen Strom Kohlensäure den freien Baryt und dampft bei gelinder Wärme bis zur Kristallisation ab.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige, glänzende, quadratische Tafeln und Blätter, welche an der Luft verwitern und in der Leere ihr Kristallwasser vollständig verlieren. Dieses Salz dient zur Darstellung des sauren schwefelsauren Methyloxids und vermittelt seiner gegenseitigen Zersetzung mit andern schwefelsauren Salzen zur Darstellung von andern Doppelsalzen des Methyloxids.

Schwefelsaures Methyloxid-Bleioxid; MeO , PbO , 2SO_3 , aq (*Kane*). Wird auf eine ähnliche Weise wie das Barytsalz erhalten, wenn die Mischung von Methyloxidhydrat und Schwefelsäure mit Bleioxid gesättigt wird; es ist zerfielslich. *Kane* erhielt zuweilen dieses Salz in derselben Form kristallisirt wie das Barytsalz und 2 Atome Kristallwasser enthaltend.

Phosphorsaures Methyloxid ist bis jetzt nicht dargestellt.

Methyloxid und Salpetersäure.

Das Verhalten des Methyloxidhydrats gegen Salpetersäure ist verschieden von dem des Alkohols; während der letztere sich damit äusserst leicht zersetzt in Oxidationsprodukte des Aethers und in salpetrigsaures Aethyloxid, erleidet das Methyloxidhydrat erst beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure und bei einem grossen Ueberschuss derselben eine Veränderung, es entsteht hierbei Ameisensäure und Kleesäure, aber kein salpetrigsaures oder salpetersaures Methyloxid. Das salpetrigsaure Methyloxid scheint nicht zu bestehen, das salpetersaure Methyloxid läßt sich hingegen leicht erhalten.

*Salpetersaures Methyloxid.*Formel: $\text{MeO}, \text{N}_2\text{O}_5$ (*Dumas*).

Darstellung: Zu seiner Darstellung übergießt man in einer Retorte 1 Th. salpetersaures Kali mit einer Mischung von 2 Th. Schwefelsäurehydrat mit 1 Th. Methyloxidhydrat. Die Mischung erhitzt sich stark und das neugebildete Produkt destillirt über, ohne daß man die Mitwirkung des Feuers nöthig hat. Man hat für eine gute Abkühlung des Uebergehenden Sorge zu tragen. In der Vorlage erhält man zwei Flüssigkeiten, von denen die schwerere salpetersaures Methyloxid ist, dem noch eine andere flüchtigere Materie (ameisensaures Methyloxid?) von Blausäuregeruch beigemischt ist. Zur Reinigung wird das salpetersaure Methyloxid über Chlorcalcium und Bleiglätte im Wasserbade rectificirt. Die zuletzt übergehenden Portionen sind rein.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem ätherartigem Geruch und 1,182 bei 29° spec. Gewicht. Sie siedet bei 66°, ist entzündlich und verbrennt auf einmal mit gelber Flamme. Erhitzt man den Dampf dieses Körpers auf eine Temperatur über 120°, so zersetzt er sich mit einer äusserst gewaltsamen Explosion, wobei sich Kohlensäure, Wasser und Stickoxidgas bildet. Sie ist wenig in Wasser löslich, mit Alkohol, Aether und Methyloxidhydrat in allen Verhältnissen mischbar. Durch Ammoniak und Kalilauge wird sie langsam, durch eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol schnell in salpetersaures Kali, was sich in Kristallen abscheidet, und in Methyloxidhydrat zerlegt.

Kohlensaures Methyloxid kennt man im neutralen Zustande nicht. Doppelsalze von kohlensaurem Methyloxid und kohlensauen Alkalien lassen sich hingegen ganz auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Aethyloxidverbindungen erhalten.

*Oxalsaures Methyloxid.*Formel: $\text{MeO}, \bar{\text{O}}$.

Darstellung: Gleiche Theile Schwefelsäurehydrat, Oxalsäure und Methyloxidhydrat, oder 2 Theile Schwefelsäurehydrat, 1 Th. saures oxalsaures Kali und 1 Th. Methyloxidhydrat unterwirft man der Destillation, wo oxalsaures Methyloxid theils aufgelöst in überschüssigem Methyloxidhydrat theils in fester Gestalt in reinem Zustande übergeht. Man läßt das überschüssige Methyloxidhydrat an einem warmen Orte verdampfen, preßt die erhaltenen Kristalle zwischen Papier und destillirt sie, zur Befreiung von der freien Säure, über Bleioxid.

Eigenschaften: Weisse, feste, glänzende, durchscheinende Masse, die aus dünnen rhomboidalen Tafeln besteht, bei 51° schmilzt und bei 161° siedet, sie löst sich leicht in Wasser unter Zersetzung auf, es entsteht Oxalsäurehydrat und Methyloxidhydrat; löst sich in reinem Methyloxidhydrat, und Alkohol leicht auf, in der Wärme mehr als bei gewöhnlicher Temperatur; aus warm gesättigten Auflösungen erhält man beim Abkühlen grofse durchsichtige Krystalle.

Durch Behandlung mit Ammoniakgas entsteht daraus *Oxamethylan*, durch flüssiges wässriges Ammoniak entsteht Oxamid und Methyloxidhydrat; die Zersetzung ist dieselbe, welche das correspondirende oxalsaure Aethyloxid erleidet.

*Oxalsaures Methyloxid-Oxamid. Oxamethylan.*Formel: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{MeO}, \bar{\text{O}} + \text{C}_2\text{O}_2, \text{Ad}$ (*Dumas*).

Darstellung: Beim gelinden Schmelzen von oxalsaurem Methyloxid in einem Strom von trockenem Ammoniakgas verliert es nach und nach seine

Flüssigkeit und verwandelt sich in eine weisse feste Masse von Oxamethylan, das man durch Abdampfung seiner Auflösung in Alkohol in Würfeln von Perlmutterglanz kristallisirt erhält.

Ein saures oxalsaures Methyloxid ist nicht bekannt.

Doppelt kohlen Schwefelsaures Methyloxid (Sulfocarbonate d'oxide de methylene.) 2CS_2 , MeO .

Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Methyloxid und Metalloxi den können auf analoge Weise wie die correspondirenden Aethyloxidver bindungen erhalten werden. Kohlen Schwefelsaures Methyloxidkali entsteht nach *Dumas* und *Pellérot* in Auflösung, wenn Schwefelkohlenstoff in Me thyloxidhydrat gelöst und dazu Kalihydrat gebracht wird.

Doppelt cyanursaures Methyloxid.

Formel: $2\text{Cy}_6\text{O}_6$, 3MeO , 6aq (*Richardson*).

Die Darstellung, Eigenschaften und Verhalten dieses Körpers sind denen der entsprechenden Aethyloxidverbindung vollkommen analog.

Benzoesaures Methyloxid.

Formel: BzO , MeO .

Darstellung: Man erhält diesen Körper am reinsten durch Destillation eines Gemenges von trockenem benzoesaurem Kalk oder Natron mit neutralem schwefelsaurem Methyloxid, oder durch Destillation von 2 Theilen Benzoesäure, 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Methyloxidhydrat.

Eigenschaften: Farblose ölartige Flüssigkeit von angenehmem balsamischem Geruch, dem Benzoylwasserstoff ähnlich, schwerer wie Wasser; sie siedet bei $198,5^\circ$ bei 761^{mm} . Unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol, Methyloxidhydrat und Aether. Das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,7506.

Essigsäures Methyloxid.

Formel: MeO , AcO_3 oder MeO , $\bar{\text{A}}$.

Darstellung: Diese Verbindung wird durch Destillation von 2 Theilen Methyloxidhydrat, 1 Th. Essigsäurehydrat und 1 Th. Schwefelsäurehydrat erhalten, oder durch Destillation eines essigsäuren Salzes mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Holzgeist. Bei Digestion des erhaltenen Destillats mit groben Stücken Chlorcalcium verbindet sich dieses mit allem beigemischtem Methyloxidhydrat, während das essigsäure Methyloxid als eine leichte ätherartige Flüssigkeit abgeschieden wird.

Nach *Berzelius* ist dieser Körper in reichlicher Menge im rohen Holzgeist vorhanden. *Reichenbach* hielt denselben für eine eigenthümliche Verbindung, welcher er den Namen *Mesit* gegeben hatte. Man erhält ihn daraus, wenn die ersten Produkte der Destillation von Holzgeist so lange mit Kalkhydrat in feinem Pulver vermischt werden, als es noch gelb wird; in diesem Fall entsteht eine Verbindung von Kalk mit einem beigemischtem brenzlichen Oel, welche zum grossen Theil hierdurch unlöslich niederfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist noch gelb und enthält Kalk in Auflösung; man setzt ihr nun eine kochend gesättigte Lösung von Alaun bis zur Neutralisation zu, der Kalk und das vorhandene Ammoniak werden hierdurch an Schwefelsäure gebunden, während das Harz und der Farbstoff mit Thonerde verbunden niederfallen. Unterwirft man die Flüssigkeit nun der Destillation, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die man von ihrem brenzlichen Geruch durch Schütteln mit einem fetten Oel und Fil-

tration durch Birkenkohle befreit. Nach ihrer Concentration durch fortgesetzte Destillation bringt man sie mit Chlorcalcium in Berührung, wo sie sich in zwei Flüssigkeiten trennt; die obere ist essigsäures Methyloxid. Durch langes Stehen über Aetzkalk wird es von anhängender Säure befreit. (*Berzelius.*)

Der aus Laubholz erhaltene Theer enthält reichlich essigsäures Methyloxid, von dem er seine liquide Beschaffenheit erhält.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherartigem, dem Methyloxidhydrat ähnlichen Geruch und brennendem Geschmack; spec. Gewicht 0,919 bei 22°, Siedpunkt 58° (*Dumas* und *Peliget*), spec. Gewicht seines Dampfes 2,563.

Reichenbachs Mesit sidete bei 62° und besafs ein spec. Gewicht von 0,805; das essigsäure Methyloxid löst $\frac{1}{2}$ Wasser auf und mischt sich mit 2 Th. Wasser, es mischt sich in allen Verhältnissen mit Methyloxidhydrat und Alkohol. Chlorcalcium und Kalihydrat mit diesen Auflösungen in Berührung gebracht scheiden ihn davon wieder ab; geringe Mengen Chlorcalcium werden davon gelöst.

Durch Chlorgas, was man hineinleitet, wird es zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure mischt es sich mit heftiger Wärmeentwicklung, wobei es eine Veränderung erfährt. Mit Kalkhydrat in Berührung zerlegt es sich in essigsäuren Kalk und Methyloxidhydrat. Es löst viele Salze, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Oele und verschiedene Harze auf. Es enthält die nämlichen Elemente in demselben Atomverhältnifs wie das ameisensäure Aethyloxid.

Schleimsäures Methyloxid.

Formel: $\text{MeO}, \bar{\text{Mu}}$ (*Malaguti*).

Man verfährt zur Darstellung dieser Verbindung ganz auf dieselbe Weise wie bei der des schleimsäuren Aethyloxids, mit dem Unterschied, dafs man, anstatt Alkohol, Methyloxidhydrat anwendet.

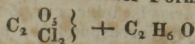
Eigenschaften: Fester, farbloser, kristallinischer, durch Wärme zersetzbarer Körper, in Wasser und Alkohol löslich und daraus in sechsseitigen Prismen mit rhombischer Basis kristallisirbar. Die Kristalle, welche aus Alkohol erhalten werden, besitzen ein geringeres spec. Gewicht (1,48) als die aus der wässrigen Lösung (1,53). Das schleimsäure Methyloxid löst sich leicht in Wasser, in 210 siedendem Weingeist von 0,814 spec. Gewicht; auf 163° erhitzt tritt Zersetzung ein.

Verbindungen des Methyloxids von ungewisser Constitution.

Chlorkohlensaures Methyloxid (Oxichlorocarbonate d'oxide de methylene).

Formel: $\text{C}_4 \text{O}_4 \text{Cl}_2 \text{H}_6$.

Entsteht beim Zusammenbringen von Chlorkohlensäure mit Methyloxidhydrat. Die Bildung, Darstellung und Reinigung geschieht ganz auf dieselbe Weise wie die der entsprechenden Aethylverbindung; seine Eigenschaften sind denen der letzteren sehr ähnlich; es ist ein farbloses, ölartiges Liquidum, schwerer und flüchtiger wie Wasser, von durchdringendem Geruch, es ist entzündlich und brennt mit grüner Flamme. Nach *Dumas* und *Peliget* kann dasselbe nach der Formel



d. h. aus Methyloxid und einer eigenthümlichen Säure zusammengesetzt betrachtet werden.

Liebig organ. Chemie.

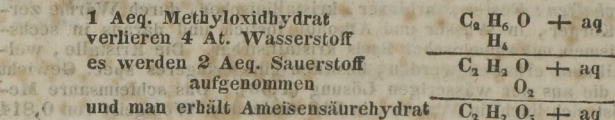
Bei Behandlung dieser Verbindung mit Ammoniak scheint eine ganz ähnliche Verbindung unter denselben Zersetzungserscheinungen gebildet zu werden, wie bei dem Zusammenbringen von wässrigem Ammoniak mit Chlorkohlensäureäther. *Dumas* und *Péligot* überzeugten sich, daß hierbei Salmiak und eine zerfließliche kristallisirbare Materie entsteht, welche sie *Urethylan* nennen.

Transformationen und Zersetzungsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen.

Genauere Versuche über die Transformationsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen fehlen bis jetzt noch; in Beziehung auf die Existenz einer der Isäthionsäure correspondirenden Methionsäure haben *Dumas* und *Péligot* gefunden, daß Methyloxidhydrat und wasserfreie Schwefelsäure sich mit einander bei künstlicher Abkühlung zu einer Säure verbinden, welche mit Baryt ein kristallisirbares Salz liefert, vollkommen gleich in seiner Zusammensetzung mit dem sauren schwefelsauren Methyloxid-Baryt, allein abweichend davon durch sein chemisches Verhalten.

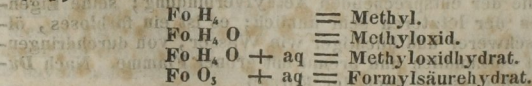
Oxidationsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen, welche eine dem Methyloxid gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten.

Wenn man Methyloxidhydrat und Platinschwarz in eine Glocke bringt, zu welcher die Luft ungehindert Zutritt hat, so erleidet der Dampf des Methyloxidhydrats eine ähnliche langsame Verbrennung wie der Alkoholdampf. Der Sauerstoff, den das Platin in seinen Poren condensirt enthält, tritt an den Wasserstoff des Methyloxids, und der hinweggenommene Wasserstoff findet sich ersetzt durch sein Aequivalent Sauerstoff. Als Resultat dieses Oxidationsprocesses hat man eine saure Flüssigkeit, deren Säure reine Ameisensäure ist.



Es ist klar, daß Methyloxidhydrat und Ameisensäure in derselben Beziehung zu einander stehen wie Alkohol und Essigsäure. Man hat allen Grund zu vermuthen, daß die Ameisensäure die Sauerstoffverbindung eines aus 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff zusammengesetzten Radikals ist, dem man den Namen *Formyl* gegeben hat, ein Name, womit in dem Folgenden stets ein Körper verstanden wird, der nach der Formel $C_2 H_2$ zusammengesetzt ist.

Aehnlich, wie sich das Aethyl als eine Verbindung des Acetyls mit Wasserstoff betrachten läßt, kann man das Methyl als die Wasserstoffverbindung des Formyls ansehen. Bezeichnen wir mit Fo die Verbindung $C_2 H_2$, so wird man haben



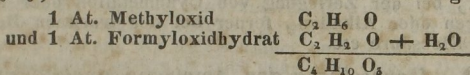
Eine Verbindung des Formyls oder ein Zersetzungsprodukt des Methyls, welches dem Aldehyd correspondirt, hat man bis jetzt nicht entdeckt, der Analogie nach würde dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_2 H_2 O + aq$ ausgedrückt werden müssen.

Eine der Aldehydsäure oder acetyligen Säure entsprechende Verbindung kennt man ebenfalls nicht.

Die bekannten und hypothetischen Verbindungen des Formyls sind folgende:

Formyloxid	$C_2 H_2 O$	unbekannt.
Formyloxidhydrat	$C_2 H_2 O + aq$	in dem Formomethylal.
Formylsäure	$C_2 H_2 O_3$	Ameisensäure.
Formylsäurehydrat	$C_2 H_2 O_3 + aq$	Ameisensäurehydrat.
Formylchlorid	$C_2 H_2 Cl_2$	
Formylbromid	$C_2 H_2 Br_2$	
Formyliodid	$C_2 H_2 I_2$	

Gregory machte zuerst die Beobachtung, dafs man bei Destillation von Braunstein, Schwefelsäure und Methyloxidhydrat eine eigenthümliche ätherartige Flüssigkeit erhält, welche unter dem Namen *Formal* von Kane später genauer untersucht und beschrieben wurde. Kane erhielt diese Substanz gleichzeitig mit mehreren andern Produkten bei der Destillation einer Mischung von 2 Th. Methyloxidhydrat, 2 Th. Braunstein und 3 Th. Schwefelsäurehydrat, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt werden. Die Einwirkung ist sehr heftig, die Destillation mufs deshalb im Wasserbade vorgenommen und für eine gute Abkühlung Sorge getragen werden. Das erhaltene Destillat ist ein Gemenge mehrerer Flüssigkeiten, der Siedepunkt derselben ist anfänglich 38° und steigt zuletzt bis auf 80° . Bei der Rectifikation geht anfänglich eine Flüssigkeit über, welche wie der Aldehyd beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxid bei Zusatz von Ammoniak das Silber reducirt, auf diese kommt eine andere, welche bei 38° siedet. Diese ist *Kane's Formal*. Mehrere Analysen führten zu der Formel $C_4 H_{10} O_3$, nach derselben schien es eine Verbindung von



zu seyn. Was diese Vermuthung unterstützt, war der Umstand, dafs diese Flüssigkeit mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat gemischt, sich in ameisen-saures Kali und Methyloxidhydrat zerlegte. *Malaguti*, indem er die Menge der gebildeten Ameisensäure zu bestimmen versuchte, erhielt aber stets nur die Hälfte von derjenigen, die sich der Rechnung nach hätte bilden müssen, und im Verfolg seiner Versuche stellte sich heraus, dafs *Kane's Formal* ein Gemenge ist von einer andern Flüssigkeit mit ameisen-saurem Methyloxid.

Formomethylal.

Formel: $C_6 H_{16} O_4 = 1 \text{ At. Formyloxidhydrat } C_2 H_2 O + H_2 O$
plus 2 At. Methyloxid $2(C_2 H_2 O)$.

Entdeckt von *Malaguti*. *Darstellung*: Die Produkte der Destillation von Methyloxidhydrat mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein werden mit etwas Wasser vermischt und diese Mischung nach Zusatz von etwas Kalilauge rectificirt. Man sättigt das Uebergehende mit Kalihydrat, wo sich Formomethylal in Gestalt einer ätherartigen Schicht abscheidet. Durch Zusatz von Wasser und einer wiederholten Destillation mit Kalilauge erhält man es rein von beigemischtem ameisen-saurem Methyloxid.

Eigenschaften: Farblose, ätherartige Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, mischt sich vollkommen mit 3 Theilen Wasser und wird davon durch Kalihydrat und Chlorcalcium wieder getrennt, mischt sich mit Methyloxidhydrat, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Sie siedet bei $42^\circ C$. bei 761^{mm} Druck, ihr spec. Gewicht ist 0,8551, sie ist leicht-entzündlich, brennt mit leuchtender Flamme, durch oxidirende Materien verwandelt sie sich in Ameisensäure. Unter andern Produkten entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf Formomethylal anderthalb Chlor-kohlenstoff. (*Malaguti*.)

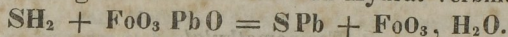
Formylsäure, Ameisensäure. Symb.: FoO_3

Formel der wasserfreien Säure: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$, des Hydrats: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$
+ aq.

2 At. Kohlenstoff	152,875	—	32,85
2 At. Wasserstoff	12,479	—	2,68
3 At. Sauerstoff	300,000	—	64,47
<hr/>			
1 At. wasserfreie Säure	465,354	—	100,00
<hr/>			
1 At. wasserfreie Säure	465,354	—	80,534
1 At. Wasser	112,479	—	19,466
<hr/>			
1 At. Formylsäurehydrat	577,833	—	100,000

Die *Entstehung* und *Bildung* dieser Säure aus dem Methyloxidhydrat, welche zu einer genügenden Kenntniß ihrer Constitution geführt hat, ist S. 826 angegeben. Dem Vorkommen dieser Säure in den Ameisen (*Formica rufa*) verdankt sie ihren Namen, ihre Eigenthümlichkeit wurde zuerst durch *Gehlen* dargethan. *Dübereiner* entdeckte ihre künstliche Bildung durch Destillation von Weinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Alle vegetabilische Materien liefern, wenn sie mit Salpetersäure, Ueberjodsäure, Iodsäure (Essigsäure), Uebermangansäure, Chromsäure und Schwefelsäure mit verdünnter Schwefelsäure allein (Zucker, Stärke), oder mit einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser destillirt werden, als Oxi-dations- oder Zersetzungsprodukte Ameisensäure, Kohlensäure und zuweilen auch Essigsäure; sie entsteht ferner bei der Zersetzung des Chlorals mit Alkalien, bei der Zerlegung von Cyanmetallen oder Blausäure mit starken Säuren oder Alkalien, ferner bei der trocknen Destillation der verwitterten Kleesäure etc.

§. 149. *Darstellung des Ameisensäurehydrats.* Trocknes ameisen-saures Bleioxid wird fein zerrieben in eine lange Glasröhre gebracht, welche mit der einen Oeffnung mit einem Kühlapparat, mit der andern mit einer Flasche in Verbindung steht, aus welcher sich trocknes Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Die Schwefelwasserstoffsäure zerlegt sich mit dem ameisen-sauren Bleioxid in Schwefelblei und Wasser, was sich mit der ab-geschiedenen Säure zu Hydrat verbindet



Durch gelinde Wärme treibt man das ab-geschiedene Ameisen-säurehydrat aus dem Rohr in den Kühlapparat; sie verliert beim Aufkochen allen freien Schwefelwasserstoff. Wenn man bei dieser Darstellung das ameisen-saure Salz zu stark erhitzt, so zerlegt es sich und man erhält schwefelhaltige Produkte, die nicht näher untersucht sind.

§. 150. *Eigenschaften:* Farblose, wasserhelle, schwach rauchende Flüssigkeit, welche aus der Luft Wasser anzieht, von höchst durchdringendem Geruch, kristallisirt unter 0° in breiten glänzenden Blättern, ihr Siedpunkt ist 100° bei 761^{mm} , spec. Gewicht 1,2353. Der Dampf der siedenden Säure läßt sich entzünden und brennt mit blauer Flamme. Sie läßt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen; setzt man ihr soviel Wasser zu als sie schon enthält (20 p. c.), so erhält man das zweite Hydrat, was die nämlichen Eigenschaften wie das erste Hydrat besitzt, aber der Siedpunkt desselben ist höher,

106° bei 27", 5"; sie wird bei -15° noch nicht fest und ihr spec. Gewicht ist geringer, 1,1104 bei 15° . Dieses zweite Hydrat erhält man durch vorsichtige Destillation in einem Chlorcalciumbade von 18 Theilen trockenem ameisensaurem Bleioxid mit 6 Th. Schwefelsäure, die man mit 1 Theil Wasser verdünnt hat.

Die beiden Hydrate gehören zu den ätzendsten Materien; ein Tropfen davon auf eine weiche Stelle der Haut gebracht verursacht unerträgliche Schmerzen, die Stelle wird weiß, schwillt zu einer Blase an, oder zieht sich zu einem Schorf zusammen, wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre; es entsteht eine eiternde, schwierig heilende, schmerzhaftige Wunde.

Eine mehr verdünnte reine Säure erhält man durch Destillation von 10 Th. trockenem ameisensauren Kalk, 8 Th. Schwefelsäurehydrat und 4 Th. Wasser. Man erhält 9 Theile Säure von 1,075 spec. Gewicht. Unreine verdünnte Ameisensäure kann man durch Destillation von zerstoßenen Ameisen mit Wasser erhalten, oder man stellt sie nach Emmet dar, wenn man gleiche Maastheile Schwefelsäurehydrat, Wasser und Roggen, Waizen oder Stärke zusammen bis zum Schwarzwerden erhitzt, die Mischung alsdann erkalten läßt, $\frac{1}{3}$ von dem ganzen Volumen der Mischung Wasser zusetzt und in einer kupfernen Blase der Destillation unterwirft. Die übergehende saure Flüssigkeit ist durch eine ölarartige Materie getrübt. Diese Methode liefert meistens ein mit schwefliger Säure verunreinigtes Präparat. Phosphorsäurehydrat, Zinnchlorid können zu dieser Darstellung anstatt der Schwefelsäure verwendet werden, und ihre Fähigkeit, das nämliche Produkt zu liefern, beweist, dafs der Sauerstoff der Schwefelsäure zur Bildung der Ameisensäure nach diesem Verfahren nicht nöthig ist. Diese Bildungsweise ist noch unerklärt. Durch Destillation von 1 Th. Stärke mit 4 Th. feingepulvertem Braunstein, 4 Th. Wasser und 4 Th. Schwefelsäurehydrat erhält man $4\frac{1}{2}$ Theil einer verdünnten unreinen Ameisensäure von 1,025 spec. Gewicht. 100 Theile davon sättigen 10,6 trocknes kohlen-saures Natron. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entsteht in der Mischung ein heftiges Aufblähen von der Entwicklung von Kohlensäure, was häufig ein Uebersteigen verursacht. Es ist deshalb gut, den Braunstein, die Stärke und das Wasser zuerst in die Destillirblase zu bringen, die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 40° zu erhöhen und die 4 Th. Schwefelsäure alsdann nach und nach hinzuzugiefsen, man wartet das Aufblähen ab, setzt alsdann den Helm auf und destillirt, bis $4\frac{1}{2}$ Th. übergegangen sind. Die letzten Portionen enthalten häufig schweflige Säure. Zur Darstellung im Kleinen in Glasretorten ist folgendes Verhältnifs vortheilhaft. 10 Th. Stärke, 37 Th. Braunstein, 30 Th. Schwefelsäure, 30 Wasser. Die Retorte muß wenigstens zehmal das Volum der Mischung fassen. Man erhält 3,35 Th. einer verdünnten Ameisensäure, von welcher 100 Theile 15 Th. trocknes kohlen-saures Natron sättigen.

Durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Silberoxid und Quecksilberoxid ist die Ameisensäure leicht erkennbar, sie zerlegt sich nämlich mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure mit lebhaftem Aufbrausen ohne Schwärzung in reines Kohlenoxidgas und Wasser, was mit der Schwefelsäure verbunden bleibt.

Erwärmt man sie mit überschüssigem Quecksilberoxid oder Silberoxid, so zerlegt sie sich gänzlich in Kohlensäure, Wasser und metallisches Quecksilber oder Silber, ohne dafs in der Flüssigkeit, wenn das Aufbrausen beendigt ist, ein Quecksilber- oder Silbersalz zurückbleibt. Ist die Ameisensäure mit Essigsäure gemischt, so bleibt diese unzersetzt mit Quecksilberoxidul verbunden in Auflösung zurück. Quecksilberchlorid wird beim Sieden mit Ameisensäure in Calomel verwandelt, wobei sich freie Silzsäure und Kohlensäure bildet. Gegen auflöbliche Quecksilber- und Silbersalze verhält sich die freie Säure wie gegen die Oxide. Mit Hyperoxiden erwärmt zerlegt sie sich in Kohlensäure und in ameisensaures Oxidulsalz.

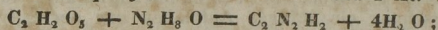
Ameisensaure Salze.

§. 151. Die Ameisensäure bildet mit den Basen die ameisen-sauren Salze; in ihrer Verwandtschaft zu den Metalloxiden übertrifft sie die Essigsäure. Sie lassen sich leicht durch Sättigen der Säure mit den entsprechenden reinen oder kohlensauren Metalloxiden darstellen, sie sind ohne Ausnahme in Wasser löslich. Die ameisen-sauren Salze mit alkalischer Basis zerlegen sich in der Wärme unter Schwärzung und Entwicklung brennbarer Gase in kohlensaure Salze, die andern hinterlassen unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser ein Gemenge von Kohle mit Metalloxid oder reines Metall. Ameisensaure Salze im Ueberschuß mit Silber- und Quecksilber-Salzen, mit Platin- und Gold-Chlorid erhitzt, schlagen diese Metalle regulinisch unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure nieder. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhalten sie sich wie die freie Säure; Eisenoxidsalze werden davon dunkelgelbroth gefärbt.

Ameisensaures Ammoniumoxid.

Formel: FoO_3 , AdH_4O .

Die Auflösung dieses Salzes wird beim Abdampfen unter Ammoniakverlust sauer, es kristallisirt in rechtwinklichen, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen, ist sehr leicht in Wasser löslich und zerfließt an der Luft. Das ameisensaure Ammoniak besitzt einen frischen, stechenden Geschmack, schmilzt gegen 120° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur ohne Rückstand. Seinen Elementen nach enthält es die Bestandtheile von 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure und 4 At. Wasser,



es wird in diese beiden Produkte verwandelt, wenn man es in Dampfgestalt durch eine glühende Röhre treibt. (*Döbereiner, Pelouze.*)

Ameisensaures Melamin.

Die Ameisensäure löst in der Wärme das Melamin reichlich auf, die Auflösung giebt bei gelindem Abdampfen blätterige glänzende Kristalle, welche an der Luft, schneller bei 100° , einen Theil ihrer Säure verlieren.

Ameisensaures Aethyloxid.

Formel: FoO_3 , AeO .

Darstellung: In eine trockne tubulirte Retorte mit wohlangepafstem Kühlapparat bringt man 7 Th. trocknes ameisensaures Natron und alsdann eine Mischung von 10 Th. Schwefelsäurehydrat mit 6 Th. Weingeist von 90 p. c. Die Masse erhitzt sich heftig und ein großer Theil des ameisen-sauren Aethyloxids destillirt über, ohne dafs man nöthig hat, Feuer anzulegen. Das erhaltene Destillat schüttelt man mit seinem gleichen Volum Kalkmilch, bringt den abgeschiedenen säurefreien Aether in ein verschließbares Gefäß mit Stücken von Chlorcalcium, die man so oft erneuert, als sie noch feucht und schmierig werden. Durch eine neue Rectifikation über frisches Chlorcalcium erhält man ihn vollkommen rein.

Eigenschaften: Wasserhelle, durchdringend gewürzhalt nach Arrak riechende Flüssigkeit von 0,912 spec. Gewicht; sie siedet bei $53,4^\circ$ bei

761^{mm}, schmeckt stark gewürzhaft, kühlend, löst sich in 10 Th. Wasser und mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether, Alkohol, Methyloxidhydrat und vielen fetten und flüchtigen Oelen. In schlecht schließenden Gefäßen aufbewahrt wird sie schnell sauer. Durch trocknes Ammoniakgas erleidet sie keine Veränderung, durch wässriges wird sie wie von den andern Alkalien zersetzt.

Ameisensaures Methyloxid.

Formel: FoO_3, MeO .

Die Darstellung dieses Körpers geschieht auf dieselbe Weise, wie die der vorhergehenden Verbindung, nur dafs man anstatt Alkohol, Methyloxidhydrat nimmt.

Das ameisensaure Methyloxid ist eine farblose, leichtflüssige Flüssigkeit, leichter als Wasser; sie siedet bei $36 - 38^\circ$ und besitzt einen dem essigsauren Aethyloxid ähnlichen Geruch.

Ameisensaures Kali

ist ein sehr leichtlösliches Salz, schwierig in regelmäßiger Form zu erhalten.

Ameisensaures Natron. $\text{FoO}_3, \text{NaO}, 2\text{aq}$.

Rhombische Säulen oder Tafeln von salzig bitterem Geschmack, die Kristalle schmelzen in der Wärme und verlieren ihr Kristallwasser, in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Es ist leicht im Wasser, nicht in Alkohol löslich, zerfließt in feuchter Luft. Mit vielen Metalloxiden zusammenschmelzen werden diese mit Leichtigkeit reducirt. (Göbel.) Dübeneiner hat die Auflösung dieses Salzes vorgeschlagen, um Quecksilber, Silber, Palladium und Platin von Eisen, Mangan, Kupfer etc. und andern Metallen zu trennen, da die ersteren in der Siedhitze aus ihren Salzen regulinisch niedergeschlagen werden, während die andern keine Veränderung erleiden.

Ameisensaurer Baryt. FoO_3, BaO .

Kristallisirt leicht in durchsichtigen, glänzenden, an der Luft unveränderlichen Säulen, von scharfem, bitterem Geschmack, löslich in 4 Th. Wasser, unlöslich in Alkohol. (Arfvedson.)

Ameisensaurer Strontian. FoO_3, SrO .

Klare, durchsichtige, glänzende, sechsseitige, an der Luft unveränderliche Säulen, welche in der Wärme 4 At. Wasser verlieren. (Göbel.)

Ameisensaurer Kalk. FoO_3, CaO .

Darstellung: Man erhält dieses Salz leicht durch Uebersättigen der unreinen, aus Stärke oder andern organischen Materien durch Destillation mit Schwefelsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltenen Ameisensäure mit Kalkmilch, wo die beigemischte schweflige Säure als schwefligsaurer Kalk unlöslich abgeschieden wird. Den überschüssigen Kalk entfernt man leicht durch einen Strom Kohlensäure. Da dieses Salz in heissem Wasser nicht viel löslicher ist als in kaltem, so erhält man es am besten beim gelinden Abdampfen seiner Auflösung. **Eigenschaften:** Setzt sich beim Abdampfen aus seiner concentrirten Lösung in der Wärme in kurzen, weissen, glänzenden Nadeln ab, die beim Erwärmen verwittern; es löst sich in 10 Th. Wasser von 19° (Göbel), die Auflösung besitzt einen scharfen salzigen Geschmack; es ist unlöslich in Alkohol.

Der ameisensaure Kalk wird zur Darstellung einer reinen concentrirten Ameisensäure angewendet, die man zur Darstellung der andern Salze benutzt, indem man ihn mit mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterwirft.

Ameisensaure Magnesia. FeO_3 , MgO .

Kristallisirt leicht in feinen glänzenden Nadeln, die Kristalle sind luftbeständig und wasserfrei, in 13 Th. Wasser, nicht in Alkohol, löslich. (Gübel.)

Ameisensaures Ceroxidul. FeO_3 , CeO .

Weißes körnig kristallinisches Pulver, verliert bei 120° sein Kristallwasser, kommt bei 200° in ein dem Sieden ähnliches Aufwallen, wobei es ohne Schwärzung in kohlen-saures Ceroxidul verwandelt wird. Das ameisensaure Ceroxidul ist eins der schwerlöslichsten ameisensauren Salze, und seine geringe Löslichkeit kann vortheilhaft zur Darstellung von reinem Ceroxidul aus einer Auflösung, welche Eisenoxid, Kalk etc. enthält, benutzt werden.

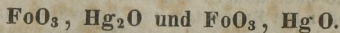
Ameisensaure Thonerde. 3FeO_3 , Al_2O_3 .

Eine Auflösung von Thonerdehydrat in Ameisensäure giebt beim Abdampfen eine dem Gummi ähnliche, nicht kristallinische Masse; die Auflösung läßt sich ohne Veränderung zum Sieden erhitzen; setzt man derselben schwefelsaures Kali, Alaun etc. zu, so trübt sie sich beim Erhitzen, der Niederschlag löst sich in der Kälte wieder auf, ein Verhalten, was dem der essigsäuren Thonerde vollkommen ähnlich ist.

Ameisensaures Bleioxid. FeO_3 , PbO .

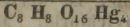
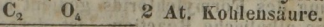
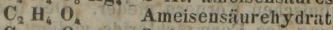
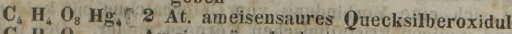
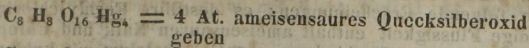
In einer gesättigten Lösung von essigsäurem Bleioxid, welche man mit Ameisensäure versetzt, bilden sich nach einiger Zeit farblose, sehr glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln, zu denen bei Ueberschufs von Ameisensäure die ganze Flüssigkeit erstarrt. Durch Waschen mit Wasser können die Kristalle leicht rein erhalten werden, sie enthalten kein Kristallwasser und lösen sich in 36—40 Th. Wasser, in heißem leichter. Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes wird als Erkennungsmittel der Ameisensäure benutzt; da es in Alkohol nicht löslich ist, so giebt dies ein einfaches Mittel ab, um Ameisensäure von Essigsäure zu trennen. Die Auflösung des ameisensauren Bleioxids schmeckt süß, mit überschüssigem Bleioxid gekocht nimmt sie eine alkalische Reaction an.

Ameisensaures Manganoxidul, Eisenoxidul, Zinkoxid, Cadmiumoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid sind lösliche kristallisirbare Salze. *Ameisensaures Kupferoxid* kristallisirt in großen, sehr regelmäßigen, durchsichtigen, hellblauen, rhombischen Säulen, welche in der Wärme verwittern.

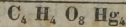
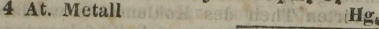
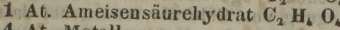
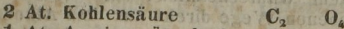
Ameisensaures Quecksilberoxidul und Quecksilberoxid.

Fingerringebenes Quecksilberoxid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Ameisensäurehydrat zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die in trockner Luft zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt. Bei der geringsten Erwärmung zersetzt sich dieses Salz, sowohl trocken als in Auflösung, in freie Ameisensäure, Kohlensäure und Quecksilberoxidulsalz. Eine kalte Auflösung von Quecksilberoxid in wasserhaltiger Säure erstarrt bei gelinder Erwärmung zu einer glimmerähnlichen, glänzenden Kristallmasse von reinem ameisensauren Quecksilberoxidul; sie besteht aus dünnen silberglänzenden, vier- oder sechsseitigen Blättchen von Seidenglanz, die man durch Pressen zwischen Papier in der Leere trocknen kann. Beim Erhitzen dieses Oxidulsalzes, trocken oder in Auflösung, wird es unter einer schwachen Verpuffung in Metall, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt.

4 Atome Ameisensaures Quecksilberoxid zerlegen sich bei gelinder Erwärmung in 2 At. Ameisensaures Quecksilberoxidul, 1 At. Ameisensäurehydrat, 2 At. Kohlensäure.



2 At. Ameisensaures Quecksilberoxidul $C_4 H_4 O_8 Hg_2$ zerlegen sich beim Erhitzen in



Ameisensaures Silberoxid. FoO_3, AgO .

Durch wechselseitige Zersetzung von salpetersaurem Silberoxid mit einem Ameisensauren Alkali bilden sich schwerlösliche, weiße, blättrige, glänzende Kristalle, welche sich beim Erwärmen in Metall, Ameisensäurehydrat und Kohlensäure zerlegen.

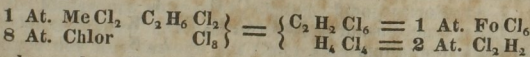
Verbindungen des Formyls mit Chlor.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Methylchlorür und Methyloxid und die der unterchlorigsauren Salze auf Methyloxidhydrat entstehen eine Reihe von Chlorverbindungen des Formyls. Aehnlich wie Ameisensäure als Oxidationsprodukt des Acetyloxids und vieler andern Materien auftritt, können die der Ameisensäure, also dem Oxide des Formyls correspondirenden Chloride, auch durch Zersetzung von andern Substanzen durch Chlor oder durch unterchlorigsaure Salze gebildet werden. *Formylchlorid* ist z. B. ein Zersetzungsprodukt des Chlorals mit Alkalien, es entsteht ferner, wenn Alkohol oder Aceton mit einer Auflösung von unterchlorigsauren Alkalien der Destillation unterworfen werden. Auf eine ähnliche Weise entsteht *Formylbromid* aus dem Bromal und *Formyljodid* durch Zersetzung des *Aethyloxidhydrats* vermittelt einer weingeistigen Lösung von Iod mit Kalihydrat.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür im Sonnenlicht entstehen drei wesentlich von einander verschiedene Produkte, sie sind neuerdings von *Regnault* entdeckt und untersucht worden.

Das Produkt der ersten Einwirkung des Chlors ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei $30,5^\circ$ siedet und deren Dampf ein spec. Gewicht von 2,94 besitzt; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_2 H_4 Cl_4$ ausgedrückt. Dieser Körper entsteht aus Methylchlorür $C_2 H_6 Cl_2$, indem davon 2 At. Wasserstoff hinweggenommen und ersetzt werden durch 2 At. Chlor. Denkt man sich das Chlor ersetzt durch sein Aequivalent von Sauerstoff, so würde man ein Oxid des Formyls haben, welches dem Aldehyd der Acetylreihe correspondirt $C_2 H_4 O_2 = C_2 H_2 O + H_2 O$, es würde eine gleiche Zusammensetzung haben mit dem Essigsäurehydrat oder mit dem Ameisensauren Methyloxid.

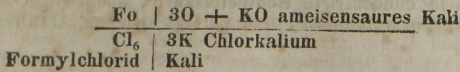
Wenn man auf diese Chlorverbindung aufs neue Chlor einwirken läßt, so geht sie unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in Formylchlorid über. Das Formylchlorid entsteht aus dem Methylchlorür durch die Einwirkung von 8 At. Chlor.



Aus der andern Verbindung entsteht das Formylchlorid auf ähnliche Art, indem sie mit 4 At. Chlor die nämlichen Produkte liefert.

Die Verbindungen des Jods, Broms und Chlors mit Formyl werden durch kaustische Alkalien, obwohl schwierig, zersetzt in Ameisensäure Alkalien und in Metallhaloide.

1 At. Formylchlorid giebt mit 4 At. Kali 1 At. Ameisensäures Kali und 3 At. Chlorkalium.



Formylchlorid.

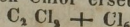
Formel: Fo Cl₆ (Dumas).

Darstellung: Man kann das Formylchlorid leicht durch Destillation von Chloral mit Barytwasser oder einer dünnen Kalkmilch, wie früher angegeben, gewinnen; die folgende Methode ist aber bequemer: 1 Theil Kalkhydrat vertheilt man mit 24 Th. Wasser und leitet durch diese Kalkmilch Chlorgas, bis der größte Theil des Kalkhydrats verschwunden ist, man setzt alsdann eine kleine Quantität Kalkmilch hinzu, so daß die Flüssigkeit farblos wird und eine alkalische Reaction annimmt; die durch Absetzen klar gewordene Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk mischt man mit $\frac{1}{2}$ ihres Volumens Weingeist, Methylhydrat oder Aceton, und unterwirft das Ganze nach 24 Stunden der Destillation bei gelinder Wärme. Um das Uebersteigen zu vermeiden, darf die Retorte nur $\frac{2}{3}$ von ihrem Volumen an Flüssigkeit enthalten. Das Produkt der Destillation enthält Formylchlorid in Gestalt einer schweren ätherartigen Flüssigkeit mit Weingeist gemischt und in letzterem aufgelöst; man mischt es mit Wasser und rectificirt im Wasserbade. Durch Digestion mit groben Stücken Chlorcalcium und eine neue Destillation mit concentrirter Schwefelsäure wird es vollkommen rein erhalten.

Es ist oben erwähnt worden, das es direkt aus Methylchlorür durch Behandlung mit Chlorgas im Sonnenlicht erhalten werden kann. Auch erhält man es bei Zersetzung einer Auflösung von schwerem Salzäther in Alkohol durch eine weingeistige Auflösung von Kali. Nach dem Zusatz von Wasser scheidet es sich als schwere öartige Flüssigkeit ab.

Eigenschaften: Farblose, öartige Flüssigkeit von ätherartigem angenehmen Geruch und süßlichem Geschmack, von 1,480 bei 18° spec. Gewicht, siedet bei 60,8°. Mit Wasser erhitzt destillirt es über, wenn das Wasser eine Temperatur von 57,3° angenommen hat; es ist sehr schwer entzündlich und brennt nur in einer Lichtflamme, wodurch ihr Saum grün gefärbt wird. Durch eine Auflösung von Kali in Alkohol wird es in Ameisensäures Kali zersetzt. (Dumas.) Das spec. Gewicht seines Gases ist 4,1165, es enthält in 100 Th. 88,927 Chlor und 11,073 Formyl. Durch Destillation über concentrirte Schwefelsäure, Kalium oder Kali wird es nicht merklich angegriffen, ebensowenig durch andere Säuren; treibt man seinen Dampf durch eine glühende Glasröhre, so setzt sich Kohle ab, man erhält Salzsäure und einen in langen weißen Nadeln kristallisirenden Körper.

Mit Chlorgas dem Sonnenlicht ausgesetzt wird es unter Bildung von Salzsäure zersetzt, es entsteht ein Körper, welcher Chlor und Kohlenstoff enthält und nach der Formel C₂Cl₄ zusammengesetzt ist, er siedet bei 78°, das spec. Gewicht seines Dampfes ist 5,30 (Regnault), man kann denselben als Ameisensäure betrachten, worin der Wasserstoff im Radikal und der Sauerstoff beide durch Chlor ersetzt sind.



In dieser Beziehung besitzt er eine dem anderthalb Chlorkohlenstoff, welcher der Essigsäure entspricht, ähnliche Zusammensetzung. Er wird durch schwache Glühhitze unter Entwicklung von Chlorgas in zwei neue Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor zersetzt, wovon die eine, wie Regnault vermuthet, nach der Formel C₂Cl₄, die andere nach der Formel C₂Cl₂ zusammengesetzt ist.

Formylbromid.

Formel: Fo Br_6 (*Dumas*). Darstellung und Eigenschaften wie bei dem Formylchlorid, nur daß man anstatt unterchlorigsauen Kalk unterbromigsauen Kalk, und statt des Chlorals Bromal dazu verwendet. Das Formylbromid ist schwerer wie concentrirte Schwefelsäure, spec. Gew. 2,10, weniger flüchtig als das Formylchlorid, und zerlegt sich mit Alkalien bei weitem leichter.

Formyliodid.

Formel: Fo I_6 (*Dumas*, *Mitscherlich*). Entdeckt von *Serullas*, und als Iodkohlenwasserstoff, später als Iodkohlenstoff von ihm beschrieben. Die wahre Zusammensetzung wurde zuerst durch *Dumas* ausgemittelt.

Darstellung: Man gießt zu einer gesättigten Auflösung von Iod in Alkohol eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, bis die Iodauflösung farblos geworden ist; ein Ueberschufs von Alkali muß sorgfältig vermieden werden. Durch gelindes Verdampfen entfernt man den Alkohol, aus dem sich in dem Maasse, als seine Menge abnimmt, das Formyliodid in Kristallen absetzt. Durch Waschen mit Wasser entfernt man das Iodkalium.

Eigenschaften: Glänzende gelbe Blätter von schwachem, unangenehem, anhaltendem Geruch nach Safran, unlöslich im Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Methyloxidhydrat, sublimirbar bei 100° ; auf 120° erhitzt zersetzt sich das Formyliodid in Kohle, Iod und Iodwasserstoffsäure. Leicht zersetzbar durch eine weingeistige Lösung von Kali, zersetzbar durch Chlorgas in der Wärme, in Formylchlorid und Iodchlorid. Mit Phosphorchlorid der Destillation unterworfen erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit von 1,96 spec. Gewicht, welche Chlor, Iod und Formyl enthält; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn es mit Quecksilberchlorid destillirt wird.

Formylsulfid.

Formel: Fo S_3 (*Boucharlat*)? Durch Destillation von Formyliodid mit 3 Th. Zinnober erhält man eine orangegeibe, ölarartige Flüssigkeit, schwerer wie Schwefelsäure, unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, zersetzbar mit Kalihydrat in Schwefelkalium und ameisensaures Kali.

Formylchlorür? siehe Seite 833.

Zersetzungsprodukte des Methyloxids und seiner Verbindungen mit Haloiden.

Methyloxidgas, $\text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}$, wird nach *Regnault* durch Chlorgas zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und einer ölarartigen Flüssigkeit, welche bei 105° siedet und nach der Formel $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2 \text{O}$ zusammengesetzt ist, durch weitere Einwirkung des Chlors scheint sie in eine andere verwandelt zu werden, welche keinen Wasserstoff enthält $\text{C}_2 \text{Cl}_6 \text{O}$. Die Darstellung dieser Materien ist mit großer Gefahr verbunden, indem zuweilen durch heftige Explosionen der Apparat zertrümmert wird.

Das Verhalten des Chlors zu essigsauerm Methyloxid ist von *Laurent* untersucht worden, aus seinen erhaltenen Resultaten, die sich durch eine seltene Unbestimmtheit und Leichtfertigkeit auszeichnen, läßt sich kein andrer Schluß ziehen, als daß hierbei ein oder zwei neue Verbindungen entstehen, welche ölarartig sind und Chlor enthalten und die durch Alkalien zersetzt werden; eins der hierbei erzeugten Zersetzungsprodukte schien Ameisensäure zu seyn, ein anderes ist ein ölartiges Liquidum.

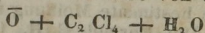
Nach *Malaguti* entsteht durch die Einwirkung des Chlors auf essigsaueres Methyloxid eine Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung Eigenschaften und Verhalten identisch mit derjenigen ist, die durch Chlor auf ameisensaures Aethyloxid gebildet wird.

Chlor und Methyloxidhydrat.

Leitet man Chlorgas in Methyloxidhydrat bei gewöhnlichem Tageslichte, so wird es mit Wärmeentwicklung und Entzündung absorbiert, welche zuweilen gefahrdrohende Explosionen nach sich zieht. In einem vor Licht vollkommen geschützten Gefäße läßt sich die Sättigung ohne Unfall vollführen. Gegen das Ende hin erhält man die Flüssigkeit ohne Austreibung der Salzsäure ihrem Siedpunkte nahe. Als Resultat der vollkommenen Zersetzung findet man in dem Gefäße zwei Flüssigkeiten, eine wässerige, welche reich ist an Salzsäure, und eine öartige schwere Flüssigkeit von beifsendem Geschmack, die mit Alkalien sich in ein öartiges neues Produkt und in Ameisensäure zu zerlegen scheint. Kane fand darin in 100 Theilen 21,94 Kohlenstoff, 1,34 Wasserstoff, 10,82 Sauerstoff und 66 Chlor. Da weder die Natur noch die Quantität seiner Zersetzungsprodukte bekannt sind, so läßt sich keine Formel für seine Zusammensetzung, noch weniger eine Erklärung seiner Bildung geben.

Chlor und Methyloxidsalze.

Durch fortdauernde Einwirkung des Chlors auf geschmolzenes oxalsaures Methyloxid entsteht eine gelbe rauchende Flüssigkeit, welche bei gelinder Erwärmung farblos wird; der Destillation unterworfen erhält man daraus mehrere flüchtige Produkte, von denen das zuerst übergehende sich in Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure, ein anderes unter Entwicklung von Kohlenoxidgas und Abscheidung von Oxalsäure auflöst. Im Rückstand bleibt Oxalsäure und unzersetztes oxalsaures Methyloxid. Nach der Ansicht von Malaguti rührt die Entwicklung von Kohlenoxidgas bei gleichzeitiger Abscheidung von Oxalsäure von einer nach der Formel



zusammengesetzten Verbindung her, in welcher also Oxalsäure, ein Chlorkohlenstoff $Cl_4 C_2$ und Wasser enthalten wäre; durch die Zerlegung des Chlorkohlenstoffs beim Hinzubringen von Wasser würde auf der einen Seite Salzsäure und auf der andern Kohlenoxid gebildet.

Durch die Einwirkung von Chlor auf benzoesaures Methyloxid entsteht Salzsäure, Methylchlorid und ein öartiges Liquidum, welches der Destillation unterworfen bei 195° eine Flüssigkeit liefert, welche größtentheils aus reinem Benzoylchlorür besteht; es ist begleitet von einer andern Verbindung, die sich bei der Destillation schwärzt; der Rückstand dieser Destillationen enthält Benzoensäure, benzoesaures Methyloxid und benzoesaures Chlorformyloxid, was bei Zersetzung mit Kali Chlorkalium, benzoesaures und ameisensaures Kali liefert.

Essigsäures Methyloxid der Einwirkung des Chlors bei steigender Temperatur unterworfen, liefert essigsäures Chlorformyloxid. In reinem Zustande stellt es eine farblose öartige Flüssigkeit dar von 1,25 spec. Gewicht, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von stechendem Essiggeruch und süßlichem hintennach knoblauchartigen Geruch, es siedet bei 145 — 148°, wobei es sich schwärzt; mit Wasser in Berührung zerlegt es sich langsam in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure, mit Alkalien in essig- und ameisensaures Alkali und Chlormetall; seine Formel ist $AcO, + C_2 H_2 Cl_2$.

Chlormethyläther.

Eine Mischung von Braunstein, Salzsäure und Methyloxidhydrat liefert bei der Destillation eine gelbliche, öartige Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser farblos wird. (Aimé.)

Iod, Salpetersäure und Methyloxidhydrat.

Wenn eine Mischung von Iod, Salpetersäure und Methyloxidhydrat lange Zeit sich selbst überlassen wird, so entstehen gelbe Kristalle. (Aimé.)

Chlor, Cyan und Methyloxidhydrat.

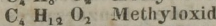
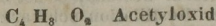
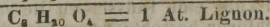
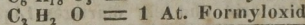
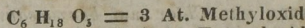
Leitet man Chlor durch eine Auflösung von Cyanquecksilber in Methyloxidhydrat, so bildet sich beim Erwärmen eine ölartige Materie, welche schwerer wie Wasser ist. (*Aimé.*) Von den drei so eben beschriebenen Materien sind die Eigenschaften und Zusammensetzung so gut wie unbekannt.

Produkte der Destillation des Holzes, welche mit dem Methyloxid in Beziehung zu stehen scheinen.

In der Untersuchung eines Holzgeistes aus einer Holzeisigfabrik in Wattwyl erhielt *J. L.* eine farblose, brennbare Flüssigkeit, welche in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar war, bei 60° siedete und ein spec. Gewicht von 0,864 besafs. Diese Flüssigkeit besafs einen durchdringenden, ätherartigen Geruch, einen pfefferartigen Geschmack; sie brennt mit wenig leuchtender blauer Flamme und löst Chlorcalcium in jedem Verhältnifs zu einer syrupartigen Flüssigkeit auf. Bei der Destillation im Wasserbade kann dieselbe leicht von dem Chlorcalcium wieder getrennt werden. Nach dem Mittel mehrerer von *J. L.* und *L. Gmelin* angestellten Analysen enthält diese Materie in 100 Theilen

	<i>J. L.</i>	<i>Kane</i>	<i>L. Gmelin</i>
Kohlenstoff	54,753	— 54,89	— 55,372
Wasserstoff	11,111	— 11,27	— 9,833
Sauerstoff	34,136	— 33,85	— 34,795

Da man keine Gewifsheit über die Reinheit der analysirten Materie hat, so ist es schwer, eine bestimmte Meinung über die Zusammensetzung derselben auszusprechen. Die Formel $C_4 H_{10} O_2$ kommt den Resultaten der ersteren Analysen, die Formel $C_8 H_{18} O_4$ den Resultaten der letzteren sehr nahe. Nach der ersteren könnte es eine Verbindung seyn von 1 At. Acetyloxidhydrat (Aldehyd) mit 2 At. Methyloxid oder von Methyloxid mit einem dem Acetyloxid correspondirenden Formyloxid.

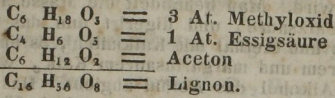


Zu Gunsten dieser Formel spricht der Umstand, dafs der rohe Holzgeist freien Aldehyd enthält, welcher von *Scanlan* durch successive Destillation daraus in reinem Zustande dargestellt worden ist. Diese Beobachtung ist von *Kane*, *Gregory* und *J. L.* in so fern bestätigt worden, als diese Chemiker durch Sättigung des von *Scanlan* erhaltenen Produktes mit Ammoniakgas kristallisirtes Aldehyd-Ammoniak daraus erhalten haben. Ferner liefert dieser Holzgeist mit Aetzkali in Berührung eine dicke braune Masse, deren Auflösung in Wasser nach Entfernung des freien Holzgeistes durch Destillation von Säuren ähnlich gefällt wird, wie eine Auflösung von Aldehydharz in Alkalien, und nach *Löwig*, *Weidmann* und *Schweitzer* soll derselbe, mit Schwefelsäure und oxalsaurem Kali der Destillation unterworfen, schweflige Säure, oxalsaures Methyloxid und Essigsäure liefern. In 100 Theilen würde der obenerwähnten Formel nach dieser Holzgeist, welchen *L. Gmelin* Lignon, *Schweitzer* und *Weidmann* Xylit nennen, enthalten

C_8	—	611,480	—	53,83
H_{20}	—	124,795	—	10,97
O_4	—	400,000	—	35,29
		<hr/>		<hr/>
		1136,275	—	1000

Diese Formel giebt etwas weniger Kohlenstoff, als durch die Analyse gefunden wurde, allein da dieser Körper stets von etwas Aceton begleitet ist, welches nahe denselben Siedpunkt wie das Lignon besitzt, so würde sich derselbe damit erklären. Die Versuche von *Löwig*, welcher, wie bemerkt, oxalsaures Methyloxid und Lignon bekam, würden in dieser Beziehung entscheidend seyn, wenn dieser Chemiker das geringste Vertrauen verdiente; sie bedürfen deshalb einer Bestätigung.

Nach der Formel $C_8 H_{18} O_4$ oder $C_{16} H_{36} O_8$ könnte es enthalten ein Gemenge einer Verbindung von Essigsäure mit Methyloxid, entsprechend dem Acetal, mit Aceton.



Jedenfalls scheint dieser Körper eine Methyloxidverbindung zu enthalten. Nach *L. Gmelin* Versuchen enthält der Pariser Holzgeist eine Einmischung von Essiggeist, welcher bei der Destillation über Chlorcalcium zuerst übergeht. *Berzelius* hält das Lignon für ein Gemisch von Methyloxidhydrat mit essigsauerm Methyloxid, allein das letztere wird von Chlorcalcium nicht aufgenommen, während das Lignon sich leicht damit verbindet. Dieser Körper bedarf einer gründlicheren Untersuchung.

Die Behauptungen von *Löwig*, daß die Verbindungen von Methyloxid mit Oxalsäure und andern Säuren bei ihrer Zersetzung mit Alkalien kein Methyloxidhydrat lieferten, so wie seine Angaben über das Verhalten des Kaliums zu Methyloxidhydrat, sind als falsch und unrichtig von *Malaguti* und *Böckmann* widerlegt.

VII) Cetyl. Symb.: Ct.

32 At. Kohlenstoff	=	2445,92
66 At. Wasserstoff	=	411,82
1 At. Cetyl	=	2857,74

Mit *Cetyl* bezeichnen wir ein hypothetisches Radical, ähnlich dem Aethyl, welches nach der Formel $C_{32} H_{66}$ zusammengesetzt ist.

Mit 1 Atom Sauerstoff bildet das Cetyl das *Cetyloxid*. Das dem Alkohol entsprechende Hydrat dieses Oxids ist das von *Chevreul* entdeckte *Aethyl*. Die chemische Natur des Aethyls so wie seine dem Alkohol ähnliche Constitution wurde von *Chevreul* zuerst erkannt und sein Name aus den ersten Sylben von *Aether* und *Alkohol* abgeleitet. Die Untersuchungen von *Dumas* und *Peligo*t haben die Richtigkeit von *Chevreuls* Ansicht ausser Zweifel gestellt, sie stellten das Cetylchlorür und das doppelt-schwefelsaure Cetyloxid dar und gaben die erste rationelle Formel über die Zusammensetzung des Wallraths, des einzigen Körpers, in welchem man das Cetyloxid bis jetzt angetroffen hat; der *Wallrath* ist eine Verbindung von 2 At. margarinsauerm Cetyloxid mit 1 At. ölsauerm Cetyloxid (siehe Margarinsäure und Oelsäure).

Aethyl.

Cetyloxidhydrat. Formel: $C_{32} H_{66} O + aq = CtO + aq$.

Darstellung: Gleiche Theile Wallrath und Kalihydrat werden mit ihrem gleichen Gewicht Wasser mehrere Tage bei 50–90° digerirt, die gebildete Seife durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Fettmasse, ein Gemenge von Margarinsäure, Oelsäure und Aethyl, nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser mit überschüssigem Barytwasser gekocht, wodurch unlöslicher öl- und margarinsaurer Baryt gebildet wird, aus denen kalter Alkohol das Aethyl auszieht; durch Entfernung des Alkohols durch Verdampfen und durch Lösung des Rück-