LXVI. *Das Mercaptan, nebst Bemerkungen über einige neue Producte aus der Einwirkung der Sulfurete auf weinschwefelsaure Salze und auf das Weinöl; von W. C. Zeise.*

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser in einem besonderen Abzug aus den *Kongelige Danske Videnskabers Selskabs Skrifter* (Kjöbenhavn 1834.)

Der ölige Körper, welchen ich vor einigen Jahren Gelegenheit hatte unter dem Namen *Säure des rothwerdenden Salzes* zu beschreiben ¹⁾, ist eine Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff und Wasserstoff; und wiewohl es an einer ihm vollkommen entsprechenden Sauerstoffverbindung mangelte, so schien man doch berechtigt zu seyn (wie man sich auch die Elemente H^2CS^3 geordnet denken mochte) den Schwefel in dieser Verbindung als einen Stellvertreter des Sauerstoffs zu betrachten.

In Betracht des Parallelismus zwischen den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen der Metalle ward es dann ein natürlicher Gedanke, dafs es möglicherweise auch eine zahlreiche Menge Verbindungen zwischen Kohlenwasserstoff und Schwefel gäbe, die den Sauerstoffverbindungen jenes Stoffs entsprächen, und deren Kenntniß vielleicht über die Zusammensetzungsweise der sauerstoffhaltigen, sogenannten organischen Verbindungen Aufschluß geben könnten. Einige Erscheinungen, welche ich später bei schwefelhaltigen Naturproducten, *Teufelsdrecköl*

1) Meine Abhandlung über die Wirkung zwischen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak u. s. w. in den *Kgl. Danske Vidensk. Selskabs Naturvidenskab. og mathem. Afdl. 2den D.*, S. 107 (Eine Uebersetzung dieser Abhandlung findet sich in Schweigger's Journal (1824) Bd. XLI S. 98 und 170. P.)

und *Knoblauchöl* (wovon bei einer anderen Gelegenheit) gaben mir eine neue und nähere Veranlassung, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand zu unternehmen.

Nachdem ich bei diesen, ohne deutliche Resultate, gesucht hatte, verschiedene Metallsulfurete successiv mit Chlorwasserstoffäther, Chloräther, dem schweren Salzäther, oder, nach Döbereiner ¹⁾ mit einer Verbindung von Salzsäure und Weingeist, oder mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist, oder mit Aetherrückstand in Wechselwirkung zu bringen, versuchte ich endlich auch glücklicherweise das *schwere* oder *schwefelsäurehaltige Weinöl*.

Die gewöhnliche Vorstellung, nach der dieser Stoff ein wasserhaltiger schwefelsaurer Kohlenwasserstoff ist, so wie die Leichtigkeit, mit welcher derselbe unter gewissen Umständen zersetzt wird, liefs hier stark die gewünschte Wirkung vermuthen. Und diese zeigte sich auch bald, als ich das Oel mit einer weingeistigen oder wäfsrigen Auflösung von gesättigtem Schwefelkalium behandelte, in sofern nämlich sich dabei, *ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff*, ein Kalisalz und ein neues schwefelreiches Oel bildete. Späterhin fand ich, dafs schwefelweinsaurer Salze sich im Wesentlichen eben so verhielten, und bei der darauf folgenden Anwendung von auflösliehen Sulfureten verschiedenen Grades, so wie von Hydrosulfureten, erhielt ich zum Theil mehre neue Schwefelverbindungen.

Die Untersuchung hat sich also ziemlich bedeutend ausgedehnt, und ich habe sie noch nicht in allen ihren Theilen so aufgeklärt als ich hoffe es thun zu können. Am Ausführlichsten habe ich bisher die neue Schwefelverbindung untersucht, welche hauptsächlich bei der Wirkung zwischen Hydrosulfureten und schwefelweinsaurer Salzen entsteht, und vorzügliche Aufmerksamkeit zu verdie-

1) Sch weigger's Journal (1831), Bd. I.XI S. 377.

nen scheint, unter andern wegen ihres Verhaltens zu gewissen Metalloxyden und Chloriden. Dieser Stoff, für welchen ich aus einem später anzugebenden Grunde den Namen *Mercaptan* gewählt habe, ist dielsmal mein Hauptgegenstand. Das, was im Allgemeinen die Wirkung zwischen Sulfureten und dem schweren Weinöl oder den weinschwefelsauren Salzen betrifft, so wie die verschiedenen andern neuen Stoffe, will ich hier zum Theil fast nur mit Rücksicht auf das Mercaptan berühren, und mir das Ausführliche für eine andere Abhandlung vorbehalten.

Uebersicht über die Wirkungen weinschwefelsaurer Salze und des schweren Weinöls auf verschiedene Sulfurete.

§. 1.

Setzt man eine hinreichende Menge schweren Weinöls zu einer starken Auflösung von gesättigtem Schwefelkalium (KS^5) oder von Kaliumtrisulfuret (KS^3) in Weingeist, so erhält man nach einigen Minuten eine neutrale Flüssigkeit, aus der sich bald eine große Menge weinschwefelsauren Kalis abscheidet, welches, bei Anwendung von KS^5 gemengt ist mit Schwefel, bei Anwendung von KS^3 aber diese Einmischung nicht zeigt. Die abgesonderte Flüssigkeit enthält ein schwefelreiches Oel, welches einen höchst unbehaglichen und anhaftenden lachartigen Geruch, so wie eine etwas gelbliche Farbe besitzt, schwerer als Wasser ist, gewöhnlich ohne Zersetzung für sich destillirt werden kann, und selbst bei Destillation mit Wasser nur langsam übergeht, mit Weingeist eine Lösung giebt, die auf Zusatz einer Lösung von Bleizucker klar und farblos bleibt; es liefert ferner mit einer Auflösung von Kalihydrat in fast wasserfreiem Weingeist eine Flüssigkeit, welche wenigstens lange stehen kann, ohne etwas abzusetzen, dagegen mit einer Auflösung von Kalihydrat in wässrigem Weingeist eine Flüssigkeit, welche nach Verlauf von etwa 48 Stunden einen sehr bedeuten-

den Theil unterschwefligsauren Kalis ($\text{KO} + \text{S}^2\text{O}^2$) absetzt. Für diesen Stoff habe ich den Namen *Thial-Oel* gewählt.

Dieser Stoff entsteht auch bei Anwendung einer wässrigen Sulfuret-Auflösung, muß aber damit, zur Vervollständigung der gegenseitigen Zersetzung, etwas geschützt werden; das neue Oel sammelt sich hier größtentheils unter der wässrigen neutralen Auflösung des weinschwefelsauren Kalis.

War vom schweren Weinöl weniger als zur Zersetzung des Sulfurets nöthig hinzugesetzt worden, so giebt die abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man sie erwärmt, eine neue Portion eines Oels, welches in jeder Hinsicht mit dem zuerst erhaltenen einerlei zu seyn scheint, und das weinschwefelsaure Kali verwandelt sich nun in *neutrales schwefelsaures Kali*.

Uebereinstimmend hiermit bekommt man dasselbe Oel und schwefelsaures Kali, wenn man geradezu weinschwefelsaures Kali anwendet und es damit erwärmt. Nimmt man diese Erhitzung in einem Destillationsapparat vor, so geht das entstandene Oel zugleich mit Wasser über, und folglich befreit von dem Schwefel, welcher sich bei Anwendung von gesättigtem Kaliumsulfuret ausscheidet.

Nur in dem Fall, daß das Thialöl mittelst Erhitzung gebildet wird, habe ich eine Spur von Schwefelwasserstoff beobachtet, aber selbst dann ist diese so gering, daß sie zufälligen Umständen zugeschrieben werden kann. Vom anhängenden Wasser kann das Thialöl durch Stehenlassen im Vacuo über Kalihydrat befreit werden, Zuzugabe einer Analyse scheint es hauptsächlich Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel zu enthalten, dann auch Sauerstoff; ich bin aber noch etwas ungewiß, ob es nicht ein Gemenge von mehreren Stoffen ist ¹⁾.

1) Es verdient bemerkt zu werden, daß unterschwefligsaures Kali bei Destillation mit weinschwefelsaurem Kali ein Oel giebt, welches dem Thialöl wenigstens sehr nahe kommt. Dasselbe fin-

§. 2.

Erhitzt man in einem Destillationsapparat ein Gemenge von *Schwefelbarium* (BaS) und *neutralem weinschwefelsaurem Baryt*, so beginnt die Flüssigkeit bei ungefähr 60°C . trübe zu werden; bei fortgesetzter und etwas verstärkter Wärme verwandelt sie sich bald in einen weissen, ziemlich dicken Schleim, unter Absetzung einer bedeutenden Menge Schaum; und nun geht in grosser Menge, zugleich mit mehr oder weniger Wasser, ein wasserklarer, dünnflüssiger Körper über, der auf dem mitgefolgten Wasser schwimmt.

Hat man hiebei das Sulfuret und das weinschwefelsaure Salz in dem Verhältniß angewandt, worin sie gleich viel Barium enthalten oder aequivalent sind, so bleibt nach vollendeter Einwirkung so gut wie reiner schwefelsaurer Baryt zurück. Aller Aether ist so gut wie übergegangen, so wie die Wärme sich der Temperatur 100°C . nähert. Entwicklung von Luft in dem Grade, daß sie aufgefangen werden könnte, findet zu keiner Zeit statt; nur dadurch, daß man in die tubulirte Vorlage ein mit Bleiauflösung benetztes Stück Papier einführt, läßt sich während der Destillation eine Spur von Schwefelwasserstoff wahrnehmen. Weder der ätherartige Stoff, noch das mit übergegangene Wasser (selbst wenn man die Destillation bis zur Trockne fortgesetzt hat) enthält Schwefelwasserstoff in solcher Menge, daß man die Bildung desselben mit Sicherheit für wesentlich halten könnte, eben so wenig zeigt sich eine deutliche Spur von schwefeliger Säure.

Wendet man statt des Barytsalzes weinschwefelsaures Kali oder weinschwefelsauren Kalk an, so ist (*mutatis*

det statt bei Anwendung einer Auflösung von Schwefelbarium, zu der eben so viel Schwefel hinzugesetzt ist, als das einfache Sulfuret bereits enthält; aber im letzteren Falle entstehen überdißs in bedeutender Menge zwei der andern Schwefelverbindungen, von denen in der Folge mehr.

mutandis in Bezug auf den Rückstand) alles wie zuvor; allein das Kalksalz giebt selbst bei gewöhnlicher Temperatur eine Trübung, versteht sich durch Bildung von Schwefelcalcium. Auch habe ich allen Grund zu der Annahme, daß das einfache Sulfuret von Kalium oder Natrium dieselbe Wirkung giebt.

Rücksichtlich der Ausbeute an Aether ist es aber mindestens keineswegs gleichgültig, ob man stärkere oder schwächere Auflösungen anwendet. Am größten ist die Menge bei Anwendung von krystallisirtem Schwefelbarium und einer gesättigten Auflösung des Barytsalzes, oder umgekehrt. Dagegen erhält man fast keinen Aether ausgeschieden (obschon das wälsrige Destillat stark darnach riecht), wenn man fünf bis sechs Mal mehr Wasser, als in gewöhnlicher Temperatur nöthig ist, zur Auflösung genommen hat. Es scheint dieß seinen Grund bloß darin zu haben, daß der entstandene Aether von einer größeren Menge Wasser aufgelöst gehalten wird. — Ich belege hier dieses ätherische Product mit dem Namen: *Aether aus Einfach-Schwefelbarium*.

§. 3.

Gereinigt vom Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit einer etwa gleichen Menge Wasser, und befreit vom Wasser durch Stehenlassen über gröblichem Chlorcalcium (von dem er nichts auflöst), hat dieser Aether unter andern folgende Eigenschaften.

Sein im hohen Grade durchdringender Geruch ist zwar auch lauchartig, aber doch sehr verschieden von dem des Thialöls. Er hat einen nicht unangenehmen, süßlichen, ätherischen Geschmack. Er ist leicht zu entzünden, und verbrennt mit einer theils schwefelblauen, theils feuerrothen Flamme, unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure. Sein specifisches Gewicht schwankt etwas, fällt aber doch bei 18° C. gewöhnlich auf 0,846. Aufgelöst in etwas Weingeist giebt er mit einer starken weingeistigen Lösung von Bleizuk-

ker meistens einen citronengelben krystallinischen Niederschlag, der sich gewöhnlich wiederum löst, wenn man Weingeist zusetzt, und besonders wenn man die Bleilösung in Ueberschuß nimmt; allein es scheiden sich auf's Neue einige deutliche gelbe Krystalle von besonders starkem Seidenglanz aus. Sind die Auflösungen bis zu einem gewissen Grade verdünnt, so zeigt sich durchaus keine Veränderung. Eigentlicher Aether nimmt ihn in jedem Verhältniß auf. Wasser löst ihn in sehr geringer Menge, nimmt aber sowohl Geruch als Geschmack an, die beide dem des Aethers wenigstens sehr gleichen. Sowohl für sich als aufgelöst verhält er sich gegen Probefarben vollkommen neutral.

Mit Wasser einer Destillation unterworfen, geht so gut wie alles, fast durchweg und sehr leicht über, und das Product zeigt sich unverändert. Schon bei dieser Destillation läßt sich indess in Bezug auf die Verdamfbarkeit im Anfange und gegen das Ende ein Unterschied wahrnehmen. Destillirt man den Aether für sich, so ist dieser Unterschied so groß, daß anfangs die Flüssigkeit zwischen 70° und 80° C., gegen das Ende aber erst bedeutend über 100° C. siedet.

Unternimmt man diese Destillation so, daß man das bei einer Wärme unter 80° C. Uebergehende für sich auffängt, dann dasjenige, welches, besonders wenn die Wärme langsam verstärkt wird, bei 102° übergeht, und nun den Rest, oder hält man nun ein mit der Destillation, so kann man unter andern beobachten, daß die erste, immer kleinste Portion, den citronengelben krystallinischen Niederschlag in sehr großer Menge giebt, die andere, selbst unter den günstigsten Umständen, nur in sehr geringer Menge, und die dritte, stets größte Portion, unter keinen Umständen die geringste Spur davon.

Bei vorsichtig wiederholter Destillation der ersten und zweiten Portion können diese noch weiter getheilt werden, so daß man zuletzt eine Flüssigkeit erhält, welche

leicht und vollständig bei einer Temperatur von 60° bis 70° übergeht.

Die Menge dieses leicht verdampfenden, bleifällenden Theils des ursprünglichen ätherischen Products ist etwas verschieden nach gewissen Umständen bei der Destillation des angewandten Gemenges; war indess das weinschwefelsaure Salz frei von überschüssiger Säure, so beläuft es sich nach einer Schätzung höchstens auf ein Zwölftel.

§. 4.

Erst wenn man bei der Destillation diesem Grad von Theilung nahe gekommen ist, kann man den Unterschied in dem Geruch recht deutlich wahrnehmen. Er ist indess bei beiden Theilen lauchartig und durchdringend, und der Unterschied ist schwierig anders zu beschreiben, als dafs der flüchtigere Theil einen stärkeren und gleichsam mehr ätherischen Geruch besitzt. Dasselbe gilt vom Geschmack. Selbst der weniger flüchtige Theil läfst sich anzünden und giebt dann einen starken Geruch nach schwefliger Säure; aber seine Flamme ist sichtbar röther als die des andern Theils. Der minder flüchtige Theil scheint auch bedeutend weniger unauflöslich im Wasser zu seyn als der andere. Beide sind, sowohl für sich als aufgelöst, indifferent gegen Probefarben.

Was die übrigen chemischen Verschiedenheiten betrifft, so verdient hier hauptsächlich bemerkt zu werden, dafs der leichter verdampfbare, bleifällende Theil *rothes Quecksilberoxyd unter heftiger Wärmeentwicklung, mit Zischen und Sieden, fast augenblicklich in eine weisse, krystallinische, fettglänzende Masse verwandelt*, während der andere Theil nicht im Mindesten auf dieses Oxyd einwirkt, und dafs ferner der erstere Theil das Kalium, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, unter starker Wärmeentwicklung und mit heftigem Brausen in einen weissen salzartigen Körper verwandelt, welcher mit Wasser oder Weingeist schnell eine Lösung giebt, die mit Bleisalzen den citrongelben Körper liefert, und mit Quecksil-

berchlorid einen weissen, im Wesentlichen von gleicher Beschaffenheit wie der mit dem Oxyd erhaltene; dahingegen der nicht bleifällende Theil, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, wenig oder gar keine Einwirkung auf Kalium zeigt.

§. 5.

Nimmt man bei der in §. 3 beschriebenen Operation, statt des einfachen, doppeltes Schwefelbarium, d. h. eine concentrirte Auflösung von jenem Schwefelbarium, worin auf gehörige Weise eben so viel Schwefel aufgelöst worden ist, als die Lösung zuvor enthielt, so geht zuerst, bei mässiger Wärme, ein ätherartiger auf Wasser schwimmender Körper über, der in seinem ganzen Verhalten dem mit dem einfachen Sulfuret erhaltenen Aether gleicht, aber sich doch von diesem unter anderen darin unterscheidet, dafs er reicher ist an dem bleifällenden oder quecksilberbindenden Theil. Späterhin geht eine weit schwerer flüchtige ölige Flüssigkeit über, welche sich grösstentheils unter dem mitgefolgten Wasser ansammelt. Dieser Stoff gleicht im Geruch und in andern äufsern Eigenschaften so sehr dem zuvor erwähnten Thialöl, dafs er wahrscheinlich im Wesentlichen dieselbe Schwefelverbindung ist.

§. 6.

Als ich bei Darstellung des Aethers aus dem einfachen Sulfuret alle Umstände, welche möglicherweise auf die schwankende Menge des quecksilberbindenden Theils in jenem Aether Einflufs haben konnten, aufmerksam erwog, beobachtete ich, dafs die Menge desselben etwas gröfser als gewöhnlich war in einer Portion, die mit einem durch freie Säure verunreinigten Salz bereitet worden war. Uebereinstimmend hiemit eilte ich zu einem Versuch mit Schwefelwasserstoff - Schwefelbarium, in der Hoffnung, dabei einen Aether zu erhalten, der nur aus diesem, mich vorzüglich interessirenden Stoff bestehe. Diese Vermuthung bestätigte sich in so weit, als ich jetzt denselben in einer unvergleichlich gröfseren Menge erhielt.

§. 7. — Mercaptan.

Von diesem Stoff will ich hier vorgeifend sagen, daß er eine Verbindung ist von 4 Grundtheilen Kohlenstoff, 12 Grundtheilen Wasserstoff und 2 Grundtheilen Schwefel, und daß die Verbindung, welche er mit Quecksilberoxyd giebt, aus 1 Grundth. Metall, 4 Grundth. Kohlenstoff, 10 Grundth. Wasserstoff und 2 Grundth. Schwefel besteht. Nach der Vorstellung, daß das Metall hier wie in den Cyanosulfureten das eine Glied ausmacht und $C^4H^{10}S^2$ das andere, und daß folglich jener ätherischer Körper ist: $C^4H^{10}S^2 + H^2$, nenne ich den vom Quecksilber aufgenommenen Stoff *Mercaptum* (von: *Corpus mercurio aptum*) und den andern Hydro-Mercaptum, oder besser (theils um keine hypothetische Vorstellung mit der Benennung zu verbinden, theils der Kürze halber) *Mercaptan* (d. h. *Corpus mercurium captans*), wobei ich des Wohllauts wegen, das *s* fortfallen lasse.

Diese Benennungen werden Einigen vielleicht anstößig seyn, schwerlich aber doch mehr als die Namen *Chloral*, *Picamar*, *Oxamid* u. s. w.; und Die, welche mit dem gegenwärtigen Zustand unserer Vorstellungen über die Zusammensetzungsweisen der hieher gehörigen Stoffe vertraut sind, werden sicher einräumen, daß solche, ich möchte sagen, unschuldige Namen denen vorzuziehen sind, welche eine Meinung über die eigentliche Natur des Stoffes andeuten. Ich habe den Namen Mercaptan dem Worte Mercapfin vorgezogen, weil dieß Wort in seiner buchstäblichen Bedeutung die unrichtige Vorstellung einschließt, daß die chemischen Verbindungen sich auf die Affinität der Stoffe gründen. Des Wohllauts wegen lege ich den Ton auf die letzte Sylbe (*Mercaptum*). — Gegen den Namen Mercaptan kann man unter andern einwenden, daß es eigentlich das Mercaptum sey, welches das Quecksilber bindet; allein dieß scheint mir von geringer Bedeutung zu seyn. Ich habe diesen Namen den Worten *Hydranthin* und *Tiaethrin* vorgezogen, weil es vielleicht sei-

nen Nutzen haben kann, das erste derselben für Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel im Allgemeinen, und das letztere für eine eigene Hydranthin-Verbindung zu gebrauchen.

§. 8.

Das *Mercaptan* erhält man, wie angeführt, in größter Menge bei Anwendung eines alkalischen Hydrosulfurets. Ich beschränke mich daher für jetzt auf die Beschreibung der Darstellung mit einem solchen, und namentlich mit Barium-Hydrosulfuret.

Um von diesem eine hinlängliche starke Auflösung zu erhalten, nimmt man zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff eine gesättigte Auflösung von Schwefelbarium, wie man sie erhält, wenn man eine mit heißem Wasser bereitete Auflösung in einer verschlossenen Flasche erkalten läßt und die Flüssigkeit dann vom krystallisirten Sulfuret abgießt. Es ist gut, einen Theil der krystallisirten Masse mitfolgen zu lassen, weil diese während der Sättigung mit Schwefelwasserstoff sich auflöst, wenigstens wenn man ab und zu die Flasche mit warmem Wasser umgiebt. Man ermittelt darauf die Stärke der erhaltenen, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Auflösung dadurch, daß man die Menge des schwefelsauren Baryts bestimmt, welche eine abgewogene Portion bei Zersetzung mit Schwefelsäure giebt. Man wägt darauf das weinschwefelsaure Salz und diese Lösung in einem solchen Verhältniß ab, daß letztere etwas mehr als 1 Grundtheil Baryum gegen 1 Grundtheil desselben Metalls in dem Salze enthält ¹⁾. —

- 1) Bei Bereitung der hieher gehörigen Stoffe habe ich im Allgemeinen mehr (in einigen Fällen gar bedeutend mehr) als 1 Grundtheil Sulfuret gegen 1 Grundtheil Salz genommen, so daß stets ein Theil von jenem unzersetzt zurück blieb, um so desto sicherer die Entstehung desjenigen Stoffs zu verhüten, welchen das weinschwefelsaure Salz bei bloßer Erhitzung mit Wasser geben könnte. Wo ich dies für nöthig fand, untersuchte ich auch zuvor das angewandte weinschwefelsaure Salz durch Verwandlung einer abgewogenen Menge desselben in schwefelsaures Salz.

Die von mir angewandte Auflösung von schwefelwasserstoffsäuren Schwefelbarium hatte gewöhnlich eine solche Stärke, daß 100 Gewichtstheile derselben 15,5 Gewichtstheile schwefelsäuren Baryts geben. — Es ist hier gleichgültig, ob man Baryt-, Kalk- oder Kalisalz anwendet, weil nämlich das Calcium-Hydrosulfuret nicht schwer auflöslich ist wie das Sulfuret (s. §. 2). — Am häufigsten habe ich schwefelweinsäuren Kalk benutzt. Auf 100 Theile davon habe ich gewöhnlich etwa 565 Theile jener Auflösung vom Hydrosulfuret genommen, was auf 4 Grundtheile Salz ungefähr 5 Grundtheile Hydrosulfuret sind; man *gebraucht* aber bei weitem nicht so viel. — Das Salz wurde, gröblich zerstoßen, in einer Retorte mit der Auflösung übergossen, und dann eine Vorlage angelegt. Man thut wohl, sie stracks mit Eis zu umgeben, und zu Anfange wenigstens muß man auch für den Austritt der Luft sorgen.

Nach einiger Erwärmung ist das Salz bald aufgelöst; und bei sanft zunehmender Wärme fängt darauf an, immer mehr und mehr Sulfat zu entstehen. Die Masse sondert nun eine bedeutende Menge Schaum ab, und bei einer wohl geleiteten Erwärmung geht der größte Theil des Aethers etwa innerhalb 4 bis 6 Stunden über, selbst wenn man mit 500 bis 600 Grammen Kalksalz arbeitet. Nach dieser Zeit thut man wohl, das Destillat abzugießen, theils um weniger als sonst den Folgen eines Uebersteigens ausgesetzt zu seyn, theils um die bedeutendste Menge Aether mit möglichst wenig übergegangenem Wasser vermengt zu haben. Es ist jedoch rathsam, die Destillation noch etwas fortzusetzen, und dabei hin und wieder zu untersuchen, ob das Wasser noch Aether absetze. Selbst wenn dies nicht mehr stattfindet, geht noch lange eine wässrige Flüssigkeit über, welche nicht unbedeutend nach Aether riecht und schmeckt, aus welcher man von diesem jedoch schwerlich etwas mit Vortheil abscheiden kann. Dem sogenannten Aufstoßen der Masse ist man

hiebei nur wenig ausgesetzt. Allein das besonders zu gewissen Zeiten sehr bedeutende Schäumen erfordert Vorsicht, selbst wenn anfangs die Retorte kaum zu zwei Drittel von der Masse gefüllt war.

Hiebei entwickelt sich stets Schwefelwasserstoff, von dem jedoch sicher ein Theil auch bei Erhitzung der Auflösung des bloßen Hydrosulfurets sich zeigen würde, weshalb auch nur zu Anfange etwas von ihm aufgefangen werden kann; allein das mit übergegangene Wasser ist (und wie es scheint während der ganzen Destillation) ziemlich reich daran. Arbeitet man mit 500 Grm. Kalksalz, erhält man ungefähr 107 Cubikcentimeter rohen Aethers.

§. 9.

Der von der wässrigen Flüssigkeit abgeschiedene ätherische Körper kann nun auf verschiedene Weise behandelt werden, je nachdem man das Mercaptan entweder ohne weiteres vollkommen *rein* zu haben wünscht (welches man aus nur gereinigtem Mercaptid erhalten kann), oder bloß so weit vom indifferenten Theil befreit, als es sich durch wiederholte Destillationen erreichen läßt (in welchem Zustand ich dasselbe hier *gereinigtes* Mercaptan nennen will). Im letzten Fall wird das Verfahren noch etwas verschieden, je nachdem man bloß die Gewinnung vom Mercaptan im Auge hat, oder man zugleich Gelegenheit zu erhalten wünscht, Alles zu beobachten, was näheren Aufschluß über die Beschaffenheit des rohen Products zu geben vermag.

Ich will hier zuerst das letzte Verfahren beschreiben.

§. 10.

Man schüttelt dabei den rohen Aether mit mehreren Portionen Wasser von etwa dem Volume des Aethers bis das abgesonderte nicht (oder wenigstens höchst unbedeutend) von salpetersaurem Bleioxyd verändert wird, und mit Bleizucker einen rein citronengelben Niederschlag giebt; in welchem Falle sich auch gewöhnlich der Aether frei

von Schwefelwasserstoff erweist ¹⁾). Ein Paar Mal habe ich diesen Punkt sehr bald erreicht (in welchem Fall theils die Abkühlung bei der Destillation schwächer als gehörig gewesen seyn mochte, theils die angewandte Auflösung vom Hydrosulfuret vielleicht weniger als gewöhnlich mit Schwefelwasserstoff übersättigt worden war): allein gewöhnlich ist dazu eine sehr oft wiederholte Behandlung mit Wasser erforderlich. Diefs führt stets einen nicht unbeträchtlichen Verlust an Mercaptan herbei, besonders wenn man das Wasser in etwas großen Portionen anwendet. Der Aether scheidet sich gewöhnlich von dem beigemenkten Wasser bis zu dem Grade ab, daß er vollkommen klar wird.

Der so erhaltene Aether, welcher, wie der vom Sulfuret und Bisulfuret, farblos ist, gleicht diesem auch sehr im Geruch, wiewohl sich darin auch einige Verschiedenheit findet, unter andern hinsichtlich der Stärke. Aufgelöst in dem 8- bis 10fachen an Weingeist, giebt dieser unrectificirte Aether, mit einer passenden Menge weingeistiger Bleizucker-Auflösung, den citrongelben krystallinischen Niederschlag so reichlich, daß die Flüssigkeit zu einem ziemlich dicken Schleim gesteht; und er bewirkt jene Verwandlung des rothen Quecksilberoxyds fast mit derselben Heftigkeit wie der flüchtigere kleine Theil des mit einfachem Sulfuret erhaltenen Aethers (§. 4.).

Dessen ungeachtet ist dieser mit *Hydrosulfuret erhaltene Aether* bei weitem noch nicht reines Mercaptan;

- 1) Bei der Prüfung desselben Aethers auf eingemengten Schwefelwasserstoff (oder, um einen vorsichtigeren Ausdruck zu gebrauchen, auf den Stoff, welcher den schwarzbraunen Niederschlag mit Bleisalz giebt) thut man wohl, die *verdünnte* Bleizuckerlösung in sehr kleinen Portionen hinzuzusetzen; denn setzt man von ihr plötzlich sehr viel hinzu, so entgeht eine Spur jener Einmischung leicht der Aufmerksamkeit, wenigstens wenn man nicht das Gemenge lange genug stehen läßt, wobei nämlich die Flüssigkeit über dem Niederschlag sich nach einiger Zeit mehr oder weniger in's Bräunliche zu ziehen pflegt.

denn wenn man ihn bei einer langsam bis 120° gestiegenen Wärme der Destillation unterwirft, so ist das Rückständige (welches gewöhnlich dem Maafse nach etwa ein Zehntel beträgt) ohne alle Wirkung auf Quecksilberoxyd, und es zeigt sich auch durch andere Proben ganz entblößt von Mercaptan. Dazu kommt noch, daß sich aus dem Destillat durch abermalige Destillationen noch mehr von diesem indifferenten Aether abscheiden läßt, so daß man zuletzt kaum zwei Drittel vom Volum des rohen Aethers an einem Aether erhält, der bei einer nicht 62° übersteigenden Temperatur unverändert übergeht.

Ob der hier erhaltene kleinere indifferente Theil im Wesentlichen einerlei ist mit dem aus dem einfachen Sulfuret erhaltenen, an Menge stets ohne Vergleichung beträchtlicheren Aether, kann ich noch nicht entscheiden. Nach dem Geruch zu urtheilen, scheint eine Verschiedenheit da zu seyn, und der erstere eine Einmischung von Thialöl zu verrathen ¹⁾.

Um mit Sicherheit den bei angeführter Temperatur übergezogenen Aether ganz wasserfrei zu haben, braucht man ihn nur kürzer oder länger mit Chlorcalcium stehen zu lassen und davon abzugießen; ich habe ihn jedoch immer nach dieser Behandlung wieder destillirt. Der so dargestellte Stoff ist beinahe reines Mercaptan, und ich zweifle, ob man durch bloße Rectificationen seiner Reinheit viel näher kommen werde.

- 1) Ein Paar Mal hatte ich Gelegenheit zu beobachten, daß der Aether, welcher nicht vollkommen befreit war von dem, was die braune Farbe mit Bleizucker giebt, doch bei Rectificationen eine bedeutende Portion Destillat lieferte, in welcher keine Spur davon entdeckt werden konnte, dagegen aber zeigte sich jetzt der Rückstand ziemlich reich daran. Dieß *scheint* gegen die Erwartung zu seyn, wenn nicht jene Farbe zum Theil von etwas anderem als Schwefelwasserstoff herrührt. Die braune Farbe einer Einmischung von übergespitztem Schwefelbarium zuzuschreiben scheint wegen der vorangegangenen Behandlung mit viel Wasser nicht passend zu seyn.

§. 11.

Das specifische Gewicht dieses blofs durch Rectificationen gereinigten Mercaptans (welches ich gerade zu einem grofsen Theil bei meinen Versuchen angewandt habe) fand ich $= 0,845$ bei $+17^{\circ}$ C. Nach einer neuen Rectification bei einer noch niedrigeren Temperatur als bei welcher es erhalten worden war (bei etwa 58°), fand ich bei dem Uebergegangenen so gut wie dasselbe specifische Gewicht. Dafs es noch indifferenten oder nicht metallbindenden Aether enthält, ersieht man deutlich aus seinem Verhalten gegen rothes Quecksilberoxyd und gegen Kalium. Das damit dargestellte Mercaptum-Quecksilber besitzt nämlich, selbst nachdem es längere Zeit bei etwa 100° in geschmolzenem Zustand erhalten worden ist, einen starken eigenthümlichen Geruch, und giebt bei nunmehriger Auslaugung mit Alkohol eine Flüssigkeit, welche sich auf Zusatz von Wasser stark trübt. Mit Kalium giebt es eine Salzmasse, welche, selbst nach längerer Erhitzung bis etwa 100° , bei Auflösung in Wasser einen äther- oder ölartigen Körper absetzt. Von beiden zeigt sich nichts bei Anwendung eines Mercaptans, welches aus gehörig gereinigten Quecksilber-Mercaptid ausgeschieden worden ist.

§. 12.

Statt die Reinigung vom Schwefelwasserstoff vollständig mit Wasser zu bewerkstelligen (und folglich um den bedeutenden Verlust an Mercaptan zu vermeiden) kann man sie grösstentheils mit Quecksilber-Mercaptid, oder, wenn man will, mit Quecksilberoxyd vornehmen. Aber wenigstens bei Anwendung des letzteren mufs man zuvor den grössten Theil des indifferenten Aethers abgeschieden haben. Als ich nämlich bei einem Versuch, zur Fortschaffung des Schwefelwasserstoffs, dem Aether, welcher nur mit einer Portion Wasser geschüttelt und darauf mit etwas Chlorcalcium behandelt worden war, etwas Quecksilber hinzusetzte, nahm diefs zwar nicht eine schwarze, aber