Organische Chemie.

I.

Das Mercaptan, nebst Bemerkungen über einige andere neue Erzeugnisse der Wirkung schwefelweinsaurer Salze, wie auch des schweren Weinöls auf Sulphurete,

von

WILHELM CHRISTOPH ZEISE*),
Professor der Chemie an der Universität zu Kopenhagen.

Der ölartige Körper, den ich vor einigen Jahren unter dem Namen: *Säure in dem roth werdenden Salze*, zu beschreiben Gelegenheit hatte**), stellt eine Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff und Wasserstoff (Brint) dar; und wenn wir auch einer vollkommen entsprechenden Sauerstoff-(It-) Verbindung ermangelten, so schien es doch (wie man auch die Anordnung der Elemente $H^2 CS^2$ darin sich denken mochte), als habe man Grund, den Schwefel in dieser Verbindung als vicariirend für den Sauerstoff zu betrachten.

*) Uebersetzung der von dem Herrn Verfasser für unsere Zeitschrift gefälligst eingesandten dänischen Urschrift: *Mercaptanet, med Bemaerkninger over nogle andre nye Producter af Scovelvinsyre saltene, som og af den tunge Vinolie, ved Sulfureter.* Af William Christopher Zeise, Professor i Chemien ved Universitetet i Kjöbenhavn. (*Saertskilt aftrykt af det Kongelige danske Videnskabs Selskabs Skrifter.*) Kjöbenhavn, 1834. Tryket in det Poppske Bogtrykkerie. (70 S. in 4.)

**) Meine Abhandlung *über die Wirkungen zwischen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak* u. s. w. s. in den *Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Naturvidenskab. og mathem. Afsn. Th. II. S. 107.* (*Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1824. Bd. XI. S. 98 — 118 u. 170 — 220.)

Journ. f. prakt. Chemie. I. 5.

Mit Hinsicht auf den Parallelismus zwischen den Verbindungen des Sauerstoffs und des Schwefels mit den Metallen, war hierbei schon damals der Gedanke natürlich, dass es wahrscheinlicherwise gleichfalls eine zahlreiche Menge von, den Verbindungen des Sauerstoffes mit diesen Stoffen entsprechenden, Verbindungen des Schwefels mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff (Kohlbrint) geben werde, und dass die Kenntniss solcher möglichen Verbindungen zur Erläuterung der Zusammensetzungsweise der sauerstoffhaltigen, sogenannten organischen Verbindungen werden dienen können. Einige Erscheinungen, welche ich späterhin bei schwefelreichen Naturerzeugnissen, dem *Teufelsdrecköl* und dem *Knoblauchsöl* wahrnahm, (wovon bei einer andern Gelegenheit) gab mir eine neue und nähere Veranlassung, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand zu beginnen.

Nachdem ich hierbei, ohne deutliche Erfolge, verschiedene Schwefelmetalle in successive Wechselwirkung zu bringen gesucht hatte mit Chlorwasserstoffäther (Chlorbrintäther), Chloräther, dem schweren Salzäther, oder, nach Döbereiner *), mit einer Verbindung von Salzsäure und Weingeist, oder mit einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist, oder mit Aether-Rückstand, versuchte ich endlich glücklicherweise das *schwere* oder *schwefelhaltige Weinöl*.

Die allgemeine Vorstellung über diesen Stoff, als schwefelsaurer Kohlenwasserstoff mit Wasser, sammt der Leichtigkeit, womit es sich unter gewissen Umständen zersetzt, liess hier die gewünschte Wirkung stark vermuthen; auch zeigte diese sich alsbald, als ich das Oel mit einer wässrigen Auflösung von gesättigtem Schwefelkalium behandelte, in so ferne dabei nämlich, ohne *Schwefelwasserstoff-Entwicklung*, ein Kalisalz und ein neues schwefelreiches Oel sich bilden. Späterhin fand ich, dass die schwefelweinsauren Salze sich im Wesentlichen eben so verhalten; und bei nachheriger Anwendung von auflöslichen Sulphureten in verschiedenen Graden der Schwefelung, wie auch von Hydrosulfureten, erhielt ich zum Theile noch mehrere verschiedenartige Schwefelverbindungen.

Diese Untersuchung hat sich solchergestalt ziemlich be-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 377.

bedeutend verzweigt; auch ist es mir noch nicht gelungen, dieselbe nach allen ihren Theilen so klar zu beleuchten, wie ich hoffe, dass es mir gelingen wird. Ausführlich habe ich bis jetzt die neue Schwefelverbindung untersucht, welche vorzüglich bei der Wechselwirkung zwischen Hydrosulfureten und schwefelweinsäuren Salzen sich bildet und, unter andern vermöge ihres Verhaltens zu gewissen Metalloxyden und Chloriden, vorzugsweise Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. Dieser Stoff, für welchen ich, aus Gründen, wovon nachher, den Namen *Mercaptan* gewählt habe, ist dieses Mal mein Hauptgegenstand. Was die Wirkung zwischen Sulphureten und schwerem Weinöl oder schwefelweinsäuren Salzen im Allgemeinen und die verschiedenen andern neuen Erzeugnisse derselben anlangt, werde ich hier zum Theil lediglich beiläufig berühren in Hinsicht auf das Mercaptan, indem ich mir das Ausführlichere für eine andere Abhandlung vorbehalte.

§. 1.

Uebersicht der Wirkungen schwefelweinsaurer Salze und des schweren Weinöls auf verschiedene Sulphurete.

Setzt man einer starken Auflösung von gesättigtem Schwefelkalium ($K S^5$) oder von Dreifach-Schwefelkalium (Kalium Trisulphurets $K S^3$) in Weingeist eine hinreichende Menge schweren Weinöls zu, so erhält man, nach Verlauf einiger Minuten, eine neutrale Flüssigkeit, woraus sich alsbald eine grosse Menge schwefelweinsäuren Kali's scheidet, welches, bei Anwendung des gesättigten Sulphurets mit vielem Schwefel gemengt ist, bei Anwendung des Trisulphurets hingegen ohne diese Einnengung erscheint. Die abgeschiedene Flüssigkeit enthält ein schwefelreiches Oel, welches einen höchst unangenehmen und lange haftenden lauchartigen Geruch und eine schwach gelbliche Farbe besitzt, schwerer ist als Wasser, für sich nur schwierig ohne Zersetzung sich destilliren lässt und selbst bei Destillation mit Wasser nur langsam übergeht, mit Weingeist eine Auflösung liefert, die auf Zusatz einer weingeistigen Bleizucker-Lösung klar und ungefärbt bleibt, mit einer Auflösung von Kalihydrat in fast wasserfreiem Weingeist eine Flüssigkeit liefert, welche wenigstens lange Zeit hingestellt werden kann, ohne etwas abzusetzen; mit einer Auflösung von Kali-

hydrat in wässerigem Weingeist hingegen eine Flüssigkeit giebt, welche nach Verlauf von ungefähr 48 Stunden eine sehr bedeutende Menge unterschwefeligen Kali's ($\text{KO} + \text{S}^2 \text{O}^2$) absetzt. Für diesen Körper habe ich den Namen *Thialöl* gewählt.

Dieser Stoff bildet sich auch bei der Anwendung einer wässerigen Sulphuret-Lösung, nur muss man die Mischung unter diesen Umständen etwas schütteln, um vollständig die gegenseitige Zerlegung zu bewerkstelligen. Das neue Oel sammelt sich hierbei zum grössten Theil unter der wässerigen neutralen Auflösung des schwefelweinsauren Kali's an.

War vom schweren Weinöle weniger zugesetzt worden, als zur vollständigen Zerlegung des Sulphurets erforderlich: so liefert die abgegossene Flüssigkeit, wenn sie erwärmt wird, einen neuen Antheil eines Oels, welches in jeder Beziehung ident zu sein scheint mit dem zuerst erhaltenen, und das schwefelweinsaure Kali hat sich nunmehr in *neutrales schwefelsaures* Kali umgewandelt.

Uebereinstimmend hiermit erhält man dasselbe Oel, sammt schwefelsaurem Kali, wenn man geradezu schwefelweinsaures Kali anwendet und die Mischung erwärmt. Bewirkt man diese Erhitzung in einem Destillirapparate, so lässt sich das Oel zugleich mit Wasser übertreiben, und in dieser Weise befreien von dem Schwefel, welcher sich ausscheidet, wenn gesättigtes Schwefelkalium dazu angewandt wird.

Nur in den Fällen, wo das Thialöl unter Erhitzung gebildet wird, werden Spuren von Schwefelwasserstoff (Schwefelbrint) wahrgenommen, aber selbst dann nur in so geringem Maasse, dass die Entstehung desselben lediglich zufälligen Umständen zugeschrieben werden kann. Vom anhängenden Wasser kann das Thialöl durch Hinstellen in einen lüthleeren Raum über Kalihydrat befreit werden. Einer Analyse zufolge scheint es, ausser Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel, auch Sauerstoff zu enthalten, aber ich bin noch etwas ungewiss, ob es nicht ein Gemenge von mehreren Stoffen ist^{*)}.

*) Bemerkt zu werden verdient, dass unterschwefligsaures Kali bei Destillation mit schwefelweinsaurem Kali ein Oel liefert, welches dem Thialöle wenigstens in hohem Grade ähnlich ist. Dasselbe findet bei Anwendung einer Auflösung von Schwefelbaryum Statt, der noch

§. 2.

Erwärmt man ein Gemenge von *einfach Schwefelbaryum* (Ba S) und von *neutralem schwefelweinsäuren Baryt* in einem Destillir-Apparate, so fängt die Flüssigkeit bei ungefähr 60° C. an unklar zu werden; bei fortgesetzter und etwas verstärkter Erwärmung verwandelt sie sich bald in einen weissen, ziemlich dicken Brei, und eine bedeutende Menge von Schaum erhebt sich auf die Oberfläche, und nunmehr geht, zugleich mit mehr oder weniger Wasser, ein wasserklarer, dünnflüssiger, auf dem mit fortgeführten Wasser schwimmender Körper in grosser Menge über.

Hat man dabei das Sulfuret und das schwefelweinsäure Salz in dem Verhältnisse gleicher Mengen ihres Baryumgehalts oder gleicher Aequivalente angewandt, so bleibt, nach vollendeter Wirkung, fast reiner schwefelsaurer Baryt zurück. Fast aller Aether ist übergegangen, bevor die Temperatur 100° erreicht. Luft-Entwicklung findet dabei zu keiner Zeit in dem Grade Statt, dass etwas davon aufgefangen werden könnte. Nur beim Einbringen eines Streifens mit Bleiauflösung befeuchteten Papiers in die tubulirte Vorlage bemerkt man während der Destillation Spuren von Schwefelwasserstoff; und der ätherartige Körper sowohl, als auch das mit übergeführte Wasser enthalten (selbst wenn man die Destillation bis zur Trockne fortsetzt) nicht so grosse Mengen von Schwefelwasserstoff, dass man dessen Bildung mit Sicherheit als wesentlich betrachten könnte. Auch zeigt sich durchaus keine deutliche Spur von schwefeliger Säure.

Wendet man schwefelweinsäures Kali, oder schwefelweinsäuren Kalk anstatt des Barytsalzes an, so verhält sich alles (*mutatis mutandis* hinsichtlich des Rückstandes) wie zuvor angegeben; das Kalksalz bewirkt jedoch selbst bei gewöhnlicher Temperatur schon Trübung, versteht sich durch Bildung von Schwefelcalcium. Ebenso habe ich auch alle Ursache, anzunehmen, dass Einfach-Schwefel-Kalium und - Natrium dieselbe Wirkung hervorbringen.

eben so viel Schwefel zugesetzt worden, als das einfache Sulfuret selbst enthält; im letztern Falle werden aber ausserdem noch zwei der anderen Schwefelverbindungen, wovon in der Folge, in bedeutender Menge erzeugt.

Aber, wenigstens in Hinsicht auf Ausbeute an Aether, ist es keinesweges gleichgültig, ob man stärkere oder schwachere Lösungen dabei anwendet. Die grösste Menge erhält man bei Anwendung von krystallisirtem Schwefelbaryum und einer gesättigten Auflösung des Barytsalzes, oder umgekehrt; während hingegen beinahe gar kein Aether sich ausscheidet (obwohl das wässerige Destillat stark darnach riecht), wenn die Auflösungen mit 5 bis 6 mal mehr Wasser, als in gewöhnlicher Temperatur dazu erforderlich, bereitet waren. Wie es scheint, so ist der Grund davon bloss darin zu suchen, dass der gebildete Aether in der grossen Menge von Wasser aufgelöst bleibt. — Ich bezeichne jenes ätherische Produkt hier mit den Worten: *Aether vom Einfach-Schwefelbaryum*.

§. 3.

Von Schwefelwasserstoff gereinigt durch Schütteln mit ungefähr einem gleichen Maasse Wasser, und hierauf vom Wasser befreiet durch Hinstellen mit gröblich zerstoßnen Chlorcalcium (wovon er nichts auflöst), hat dieser Aether unter anderen folgende Eigenschaften.

Der im hohen Grade durchdringende Geruch desselben ist wohl ebenfalls lauchartig, aber sehr verschieden von dem des Thialöls. Er hat einen nicht unangenehmen, süsslichen, ätherischen Geschmack. Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit theils schwefelblauer, theils feuerrother Flamme, unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefeliger Säure. Das specifische Gewicht ist etwas wechselnd, aber gewöhnlich doch sehr nahe = 0,846 bei 18° C. In wenig Weingeist gelöst, giebt er mit einer concentrirten Lösung von Bleizucker in Weingeist einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag, der gemeinlich wieder sich auflöst beim Zusatze von mehr Weingeist, und ganz besonders von Bleiauflösung im Ueberschuss, aber dann oft aufs Neue wieder sich ausscheidet, in Form deutlicher, ungemein stark seidenglänzender, gelber Krystalle. Sind die Auflösungen bis zu einem gewissen Grade verdünnt, so zeigt sich durchaus gar keine Veränderung. Vom eigentlichen Aether wird er in jedem Verhältniss aufgenommen, vom Wasser aber nur in sehr geringer Menge, obschon es sowohl Geruch, als

Geschmack annimmt, welche beiderseits denen jenes Aethers wenigstens sehr ähnlich sind. Gegen Probefarben ist sein Verhalten, sowohl an sich, als im aufgelösten Zustande vollkommen neutral.

Mit Wasser der Destillation unterworfen, geht beinahe Alles und fast durchaus sehr leicht über; auch erhält man das Produkt unverändert wieder. Schon bei dieser Destillation kann man indess einige Verschiedenheiten wahrnehmen in Hinsicht auf die Leichtigkeit der Verdampfung im Anfang und gegen das Ende der Operation. Wird der wasserfreie Aether für sich destillirt, so ist dieser Unterschied so gross, dass die Flüssigkeit anfangs zwischen 70° bis 80° C. zu kochen beginnt, gegen Ende hingegen bedeutend mehr als 100° C. dazu erfordert.

Stellt man diese Destillation in der Weise an, dass man, gesondert, zuerst den Antheil sammelt, welcher bei einer Wärme unter 80° übergeht, hierauf den, innerhalb einer, fortwährend langsam erhöhten, 102° C. nicht übersteigenden Temperatur erhaltenen, und nunmehr den Rest, oder auch die Destillation dann einstellt: so kann man unter anderen Verschiedenheiten dieser einzelnen Portionen, besonders den wahrnehmen, dass die erste, welche stets die geringste ist, jenen citrongelben, krystallinischen Blei-Niederschlag in sehr grosser Menge liefert, die andere selbst unter den günstigsten Umständen nur sehr geringe Mengen, und die dritte, jederzeit die grösste Portion, unter keinen Umständen auch nur die geringste Spur davon ausgiebt.

Durch vorsichtig wiederholte Destillationen können die beiden ersten Portionen noch fernerweit dermaassen zerlegt werden, dass man zuletzt ein Fluidum erhält, welches leicht und vollständig überdestillirt in einer Wärme zwischen 60° bis 70° C.

Die Menge dieses leicht verdampfbaren, bleifällenden Antheiles des ursprünglichen ätherischen Produktes fällt etwas verschieden aus nach gewissen geringfügigen Umständen bei der Destillation des dazu verwandten Gemenges; enthielt das schwefelweinsaure Salz keinen Ueberschuss von Säure, so beläuft sie sich höchstens auf $\frac{1}{12}$.

§. 4.

Erst wenn man jenen Grad der Scheidung durch die Destillation erreicht hat, kann man recht deutlich den Unterschied

des Geruches wahrnehmen. Er ist indess lauchartig und durchdringend bei beiden Theilen, und schwer ist dieser Unterschied in anderer Weise zu beschreiben, als dass der leichter verdampfbare Theil einen stärkern und gleichsam mehr ätherischen Geruch besitzt. Dasselbe gilt vom Geschmack. Selbst der minder leicht verdampfbare Theil entzündet sich leicht und verbreitet einen starken Geruch nach schwefeliger Säure; aber es ist sehr merklich mehr Roth in seiner Flamme wahrnehmbar, als in der des andern. Der eine, der leicht verdampfbare, Stoff scheint im Wasser bedeutend weniger löslich zu sein, als der andere. Beide verhalten sich indifferent gegen Probefarben, sowohl für sich, als in ihrer Auflösung.

Was die übrigen chemischen Verschiedenheiten anlangt, so verdient hier vorzüglich bemerkt zu werden, dass der leichter verdampfbare, bleifällende Theil *rothes Quecksilberoxyd*, unter *heftiger Wärme-Entwicklung*, mit *Zischen* und *Sieden*, *fast augenblicklich in eine weisse krystallinische fettglänzende Masse verwandelt*, während hingegen der andere Theil nicht im mindesten einwirkt auf jenes Oxyd; und dass jener Theil Kalium, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, unter starker Wärme-Entwicklung und mit gewaltigem Brausen in einen weissen salzartigen Körper verwandelt; der mit Wasser oder Weingeist rasch Auflösungen giebt, welche mit Bleisalzen jenen citrongelben, mit Quecksilberchlorid aber einen weissen Körper liefert, welcher im Wesentlichen dieselbe Beschaffenheit besitzt, wie der mit Oxyd erzeugte — während hingegen der nicht bleifällende Theil, mindestens bei gewöhnlicher Temperatur, wenig oder gar keine Wirkung auf Kalium äussert.

§. 5.

Nimmt man zu der §. 3 beschriebenen Operation, anstatt des Einfach-Schwefel-Baryums das Zwiesulphuret, d. h. eine concentrirte Lösung vom erstern, worin gehörigermaassen noch eben so viel Schwefel aufgelöst worden, als die Lösung bereits zuvor enthielt: so geht zuerst, bei mässiger Wärme, ein ätherartiger, auf dem Wasser schwimmender Körper über, welcher, im Ganzen genommen, sich jenem Aether sehr ähnlich verhält, den man mit dem Einfach-Schwefel-Ba-

ryum erhält; indess unterscheidet er sich davon unter andern doch dadurch, dass er noch etwas reicher an dem bleifällenden und quecksilberbindenden Bestandtheil ist, als dieser. Späterhin geht ein weit schwerer verdampfbarer, olartiger Körper über, welcher grösstentheils unter dem mit übergeführten Wasser sich ansammelt; dieser gleicht, mindestens dem Geruch und andern äusseren Eigenschaften nach, dem oben beschriebenen *Thialöl* so sehr, dass er, wie schon berührt, wahrscheinlicher Weise im Wesentlichen dieselbe Schwefelverbindung ist.

§. 6.

Als ich, bei Bereitung des Aethers aus dem ersten Sulphurete, meine Aufmerksamkeit auf die Umstände richtete, welche möglicherweise von Einfluss sein konnten auf die etwas wechselnde Menge des quecksilberbindenden Bestandtheils in demselben, bemerkte ich, dass diese Menge etwas grösser war als gewöhnlich in einer Portion jenes Aethers, die ich von einem mit freier Säure verunreinigten Salz erhalten hatte. In Uebereinstimmung hiermit eilte ich, einen Versuch mit Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum zu machen, in der Hoffnung, dabei einen Aether zu erhalten, welcher einzig aus jenem, mich vorzüglich interessirenden Stoffe bestünde. Diese Vermuthung bewahrte sich auch in so fern, als ich denselben nunmehr in unvergleichlich grösserer Menge erhielt.

M e r c a p t a n.

§. 7.

Diesen Stoff anlangend, will ich anticipiren, dass er eine Verbindung ist von 4 MG. Kohlenstoff, 12 MG. Wasserstoff und 2 MG. Schwefel; und dass die mit dem Quecksilberoxyd erzeugte Verbindung desselben aus 1 MG. Metall, 4 MG. Kohlenstoff, 10 MG. Wasserstoff und 2 MG. Schwefel besteht. Der Vorstellung gemäss, dass das Metall in dieser Verbindung, gleichwie in den Cyansulphureten, das eine Glied ausmacht, und $C^4 H^{10} S^2$ das andere, und dass folglich jener ätherische Körper $C^4 H^{10} S^2 + H^2$ sei, nenne ich jenen vom Quecksilber

aufgenommenen Stoff *Mercaptum* (d. h. corpus mercurio captum) und den andern *Hydro-Mercaptum*, oder lieber noch (theils um nicht an die Benennung eine noch etwas hypothetische Vorstellung zu knüpfen, theils der Kürze wegen) *Mercaptan* (d. h. corpus mercurium captans), wobei ich, des Wohllauts halber, das s am Ende fallen lasse.

Diese Benennungen werden Einigen vielleicht anstössig sein, aber schwerlich doch mehr, als die Namen: *Chloral*, *Picamar*, *Oxamid* u. s. w., u. s. w.; und diejenigen, welche vertraut sind mit dem gegenwärtigen Zustand unserer Vorstellungen über die Zusammensetzung der hierher gehörigen Stoffe, werden sicherlich einräumen, dass solche, wenn ich so sagen darf, unschuldige Namen, wenigstens vorläufig, denjenigen vorzuziehen sind, welche eine Meinung über die eigentliche Natur des Stoffs andeuten. Ich habe die Benennung *Mercaptan* dem Worte *Mercaffin* vorgezogen, in Hinsicht auf das Unrichtige in der Vorstellung, dass die chemische Vereinigung sich gründe auf die Affinität der Stoffe, dieses Wort in seiner buchstäblichen Bedeutung genommen. Des Wohllauts halber lege ich den Tonfall auf die letzte Sylbe (*Mercaptum*), — Gegen den Namen *Mercaptan* könnte unter andern auch noch das eingewandt werden, dass eigentlich das *Mercaptum* es sei, von welchem das Quecksilber ergriffen werde; diess erscheint mir indess hier von geringem Gewichte. Endlich habe ich diese Namen den Worten *Hydranthin* und *Thiäthrin* desshalb vorgezogen, weil es gut sein kann, das erstere für die Verbindungen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel im Allgemeinen zu behalten, und weil wir des letztern vielleicht für eine besondere Hydranthin-Verbindung bedürfen könnten.

§. 8.

Man erhält das *Mercaptan*, wie bereits angeführt, in grösster Menge bei Anwendung eines alkalischen Hydrosulphurets. Ich beschränke mich desshalb jetzt lediglich darauf, hier die Bereitung mit einem derselben, und namentlich mit dem Baryum-Hydrosulphurete, zu beschreiben.

Um eine gehörig starke Auflösung des Baryum-Hydrosulphurets zu erhalten, nimmt man zur Sättigung mit Schwefel-

wasserstoff eine gesättigte Lösung von Schwefelbaryum, wie man dieselbe erhält, wenn sie von dem krystallisirten Sulphuret abgegossen wird, welches sich aus einer mit heissem Wasser bereiteten Auflösung bei Abkühlung in einem wohl verschlossenen Gefäss absetzt; gut ist es auch, einen Theil des krystallisirten Salzes mit der Lösung abzugießen, weil es sich bei deren Sättigung mit Schwefelwasserstoff leicht auflöst, in so fern man nur die Flasche ab und zu mit heissem Wasser umgiebt. Zunächst ermittelt man hierauf die Stärke der erhaltenen, mit Schwefelwasserstoff gesättigten, Auflösung durch Bestimmung der Quantität des schwefelsauren Baryts, den eine abgewogene Portion derselben bei ihrer Zersetzung mit Schwefelsäure liefert. Sodann wägt man das schwefelweinsäure Salz und diese Auflösung in solchen Verhältnissen ab, dass die Hydrosulphuret-Lösung etwas mehr als 1 MG. Baryum enthält gegen 1 MG. Metall im Salze *). Die von mir verwendete Lösung des Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryums besass gewöhnlich die Stärke, dass 100 Gewichtstheile 15,5 Th. schwefelsauren Baryts lieferten. — Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob man Baryt-, Kalk- oder Kali-Salze benutzt, weil das Calciumhydrosulphuret nämlich nicht schwerlöslich ist, wie das Sulphuret (vgl. §. 2.). — Am häufigsten habe ich schwefelweinsäuren Kalk gebraucht. Auf 100 Th. desselben habe ich gewöhnlich ungefähr 365 Th. des entsprechenden Hydrosulphurets im aufgelösten Zustande genommen, was gegen 4 MG. des Salzes ungefähr 5 MG. des Hydrosulphurets ausmacht; wirklich *erfordert* wird aber lange nicht so viel. — Nunmehr wird das Salz, gröblich zerstoßen, in einer Retorte mit der Hydrosulphuret-Lösung übergossen und eine Vorlage angefügt; man thut gut, dieselbe unverzüglich mit Eis zu umgeben, und,

*) Zur Bereitung der hierher gehörigen Stoffe habe ich *im Allgemeinen* mehr (in einigen Fällen auch bedeutend mehr) genommen als 1 MG. Sulphuret auf 1 MG. Salz, so dass stets ein Theil des erstern in unzersetzten Zustande zurückblieb; diess geschah nämlich, um desto sicherer der Bildung von Stoffen vorzubeugen, welche vom schwefelweinsäuren Salze bei blosser Erhitzung mit Wasser hielten ausgegeben werden können. Wo ich es von nöthen fand, untersuchte ich auch das schwefelweinsäure Salz vor seiner Anwendung, indem ich eine abgewogene Menge desselben in schwefelsaures Salz verwandelte.

wenigstens im Anfange, für freien Luftausgang Sorge zu tragen.

Nach einiger Erwärmung wird das Salz alsbald aufgelöst, und bei ebenmässig steigender Wärme beginnt hierauf nach und nach mehr und mehr schwefelsaures Salz sich zu bilden; die Masse treibt nun eine bedeutende Menge Schaum empor, und bei wohlgeleiteter Erwärmung geht der grösste Theil des Aethers im Verlaufe von ungefähr 4 bis 6 Stunden über, selbst wenn man 500 bis 600 Grammen Kalksalz auf einmal in Arbeit nimmt. Nach dieser Zeit thut man wohl, wenn man das Destillat abgiesst, theils um weniger den Folgen eines Uebersteigens ausgesetzt zu sein, theils um die bedeutendste Menge des Aethers mit so wenig als möglich vom übergehenden Wasser beisammen zu haben. Aber dennoch ist es räthlich, die Destillation noch etwas fortzusetzen, und dabei von Zeit zu Zeit nachzusehen, ob sich von dem Wasser noch etwas Aether abscheidet. Selbst wenn diess nicht mehr stattfindet, geht doch lange noch eine wasserige Flüssigkeit über, die nicht unbedeutend nach dem Aether riecht und schmeckt, woraus jedoch schwierig noch etwas mit Vortheil sich abscheiden lässt. Dem sogenannten Puffen oder Aufstossen der Masse ist man bei dieser Operation nur wenig ausgesetzt. Aber das, besonders zu gewissen Zeiten, sehr bedeutende Schäumen erfordert Vorsicht, selbst wenn anfangs kaum $\frac{2}{3}$ des Retortenbauches von der Masse erfüllt sind.

Hierbei entwickelt sich stets Schwefelwasserstoff, wovon jedoch sicherlich ein Theil auch bei blosser Erhitzung der Hydrosulphuret-Lösung für sich schon auftreten wurde. Desshalb kann man auch nur im Anfang etwas davon auffangen; aber das mitübergegangene Wasser ist (und, wie es scheint, durchaus) ziemlich reich daran. Wenn man mit 500 Gramm. Kalksalz arbeitet, so erhält man ungefähr 107 Cub. Centim. rohen Aether.

(Fortsetzung folgt.)