nitrospiroyligen Säure wurden durch Umkrystallisiren in Weingeist gereinigt. Wird eine Auflösung dieser Krystalle in Weingeist mit Ammoniak übersättigt und dann längere Zeit Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, so nimmt sie eine dunkelbraunrothe Farbe an; Wasser scheidet aus der Auflösung nur wenige braunrothe Flocken aus, durch Zusatz von Salzsäure aber entsteht ein stark rothbrauner harziger Niederschlag, welcher mehrmals in Weingeist und Aether gelöst und zuletzt vollständig im Wasserbade ausgetrocknet wurde. Die so erhaltene Substanz, welche 33 bis 34 Proc. Schwefel enthält, so wie auch die oben genannten Schwefelverbindungen konnte ich jedoch wegen Mangel an Zeit noch nicht näher untersuchen.

X.

Untersuchung der Essigschwefelsäure.

Von

Melsens.

(Mém. de l'Acad. roy. de Brux. T. XVI.)

(Auszug.)

Die gewöhnliche Schwefelsäure greift die Essigsäure in der Hitze an und entbindet dabei Kohlensäure und schweflige Säure. Die Verhältnisse dieser Gase sind bei jedem Versuche verschieden; indess erhält man, wenn man 20 oder 30 Theile Schwefelsäure auf einen Theil Essigsäure nimmt, während ziemlich langer Zeit gleiche Volumina Kohlensäure und schweflige Säure.

Behandelt man Essigsäure mit einem Uebermaass Nordhäuser Schwefelsäure, so erhitzen sich die beiden Säuren, indem sie sich mengen, und können in Berührung bleiben, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden. Erhitzt man sie aber, so entwickelt sich fast ganz reine Kohlensäure.

Unterbricht man die Einwirkung zeitig genug durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eigenthümliche, Schwefel enthaltende, organische Salze.

Die Barytsalze sind sehr schwer zu trennen; es bilden sich mehrere, besonders wenn sich das Gemenge der Säuren stark bräunt und man die Einwirkung verlängert.

Wenn man einige Vorsicht anwendet, so kann man die Vereinigung der beiden Säuren ohne bemerkbares Freiwerden von Gas erlangen. Sättigt man alsdann das mit Wasser verdünnte Gemenge durch kohlen sauren Baryt, so erhält man unlöslichen schwefelsauren Baryt, essigsauren und essigschwefelsauren Baryt.

Diese Bereitungsart liefert jedoch nur ein geringes und oft sogar unreines Product. Ich habe seit Kurzem gefunden, dass die sicherste Art, die Essigschwefelsäure und ihre Salze darzustellen, darin besteht, dass man in der Hitze Essigsäure und wasserfreie Schwefelsäure auf einander einwirken lässt, durch kohlen sauren Baryt sättigt, das rohe Barytsalz durch Schwefelsäure zersetzt und durch Silberoxyd sättigt, dessen Verbindung mit der Essigschwefelsäure vollkommen krystallisirt.

Essigschwefelsäure.

Man erhält die Essigschwefelsäure, indem man die gelösten essigschwefelsauren Silber- oder Bleisalze durch einen Schwefelwasserstoffstrom zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit im trocknen luftleeren Raume eindampft.

Wenn die Lösung eine sirupartige Consistenz erlangt hat, so krystallisirt sie. Sie gesteht oft zu einer spiessigen Masse oder seidenartigen Fasern. Wenn die Krystallisation langsam, bei einer etwas beträchtlichen Menge Flüssigkeit und bei niedriger Temperatur, zum Beispiel im Winter geschieht, so erhält man beim Abgiessen der Mutterlauge vollkommen weisse und durchsichtige Krystalle, welche gerade Prismen zu sein scheinen.

Diese Krystalle sind so zerfliesslich, dass ihre Analyse sehr schwer wird; kaum hat man Zeit, sie aus der Flasche, in welcher sie sich befinden, zu nehmen und sie in das Verbrennungsröhr zu thun.

Die krystallisirte Essigschwefelsäure schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 62°. Beim Erkalten gesteht sie zu einer krystallinischen, seidenartigen Masse. Wenn man die Temperatur bis auf 100° steigert und sie längere Zeit dort erhält, so krystallisirt sie bei der Abkühlung nicht mehr, oder doch nur theilweise.

Bis auf 160° erhitzt, entwickelt sie den charakteristischen Geruch von Caramel oder verbraunter Weinsäure; sie färbt sich braun; bei 200° ist die Zersetzung vollständig, es destillirt ein

saures Product; verbrennt man sie endlich vollkommen auf einem Platinbleche, so hinterlässt sie einen geringen Rückstand von leicht verbrennlicher Kohle.

Ihre verdünnte Lösung, in zugeschmolzenen Röhren bis auf 160° erhitzt, schien sich, selbst nachdem sie mehrere Stunden in dieser Temperatur erhalten worden war, nicht verändert zu haben. Sie bringt in Barytsalzen keinen Niederschlag hervor, es findet keine Gasbildung statt; öffnet man jedoch die Röhren, so bemerkt man einen leichten Geruch nach Caramel.

Wenn man versucht, sie im Wasserbade einzudampfen, so färbt sie sich stark braun und erleidet eine theilweise Zersetzung.

Die Essigschwefelsäure hat einen entschieden sauren Geschmack, welcher sich dem der Weinstein- und Citronensäure nähert, er hat mir nur etwas herber geschienen.

Sie röthet das Lakmus, wie die starken Säuren, und zersetzt die kohlen sauren Salze in der Kälte. Aufgelöst, schlägt sie das salpetersaure Silberoxyd, das Quecksilberchlorid, das neutrale essigsäure Bleioxyd, die Eisen- und Kalksalze nicht nieder.

Wenn sie sehr concentrirt ist, fällt sie eine concentrirte Lösung von salzsaurem Baryt nicht augenblicklich; aber nach einiger Zeit enthält die Flüssigkeit kleine, zu Sternen vereinigte Nadeln, welche verschwinden, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt.

Die Analyse der Essigschwefelsäure ist ziemlich schwer genau auszuführen.

Die krystallisirte Säure hat mir Zahlen gegeben, welche mich folgende Formel annehmen lassen:

Diese durchsichtige Säure wird undurchsichtig, wenn man sie einige Zeit im luftleeren Raume neben einem Gefässe mit wasserfreier Phosphorsäure aufbewahrt; sie giebt dann bei der Analyse Zahlen, welche folgender Formel entsprechen:

Bisweilen bleibt die im luftleeren Raume sirupartig gewordene Säure sehr lange Zeit in diesem Zustande, ohne zu krystal-

lisiren; sie hat mir dann Zahlen geliefert, welche folgender Formel entsprechen:

Essigschwefelsaure Salze.

Die essigschwefelsauren Salze des Natrons, des Kali's, des Ammoniaks, des Baryts, des Kalkes, des Eisens, des Quecksilbers, des Silbers und des Bleies sind in Wasser löslich; ihre wässerige Lösung ist durch Alkohol fällbar.

Wenn man die krystallisirten Salze erhitzt, so verlieren sie zuerst, ohne zu schmelzen, ihr Krystallisationswasser, hierauf sind sie vollkommen zerstört und hinterlassen kohlige Rückstände; bei den starken Basen sind diese Rückstände nach ihrer Einäscherung hauptsächlich schwefelsaure Verbindungen.

Behandelt man sie mit kochender concentrirter Schwefelsäure, so werden sie zerstört und entwickeln Kohlensäure und schweflige Säure; die Nordhäuser Schwefelsäure zerstört sie gleichfalls, indem sie im Anfange der Einwirkung fast ganz reine Kohlensäure entwickelt.

Die Geschichte der essigschwefelsauren Salze lässt viel zu wünschen übrig, allein der Zweck dieser Abhandlung ist blos, das Vorhandensein der Säure und ihre Eigenthümlichkeit, zwei Aequivalente Basis zu neutralisiren, nachzuweisen.

Essigschwefelsaures Kali.

Dieses Salz habe ich nur einmal dargestellt; es setzt sich aus einer kochenden Lösung beim Erkalten in kleinen Krystallen ab.

Die Resultate der Analyse dieses Salzes führen zu der Formel-

Essigschwefelsaurer Baryt.

Weiter oben habe ich gesagt, dass alle Barytsalze, von denen ich die Analysen gebe, durch Sättigung des durch die Behandlung der Essigsäure mit wasserfreier Schwefelsäure erhaltenen Productes mit kohlensaurem Baryt erhalten werden; wichtig wird es sein, durch Bereitung mit reiner Essigschwefelsäure eine neue Untersuchung dieses Salzes zu unternehmen. Der essig-

schwefelsaure Baryt erscheint unter verschiedenen Formen. Rein bildet er gewöhnlich eine Masse kleiner undurchsichtiger Krystalle, eine krystallinische Kruste darstellend, welche den Gefässen, in welchen sie sich bildet, anhaftet. Er legt sich bisweilen in Gestalt eines formlosen oder blättrigen Pulvers an, in welchem Falle er, in Fliesspapier getrocknet, ein leicht perlmutterglänzendes Ansehen besitzt. Dieses Salz hat mir in seinen Beziehungen zum Wasser eigenthümliche Eigenschaften gezeigt; die folgenden Analysen beweisen diess hinreichend; diese Eigenschaften könnten sogar verleiten, die Gegenwart einer Säure, welche der Essigschwefelsäure isomer sein würde, anzunehmen.

Wie dem auch sei, die Barytsalze ertragen eine Temperatur von 250 — 260°, ohne sich zu verändern, und verlieren nur ihr Krystallwasser; weiter erhitzt, schwellen sie auf und zerfallen, indem sie gewöhnlich Gas von einem schwefligen Geruche entbinden und endlich einen hauptsächlich aus schwefelsaurem Baryt bestehenden Rückstand liefern.

Wenn der essigschwefelsaure Baryt sich abgesetzt hat, so löst er sich nur mit grosser Schwierigkeit in Wasser wieder auf; man muss ihn der Einwirkung desselben längere Zeit ausgesetzt lassen; das bei 250° getrocknete Salz löst sich noch viel schwerer wieder auf. In beiden Fällen erreicht man die Auflösung vollkommen und augenblicklich ohne Aufbrausen in durch Chlorwasserstoffsäure gesäuertem Wasser.

Die Formel, welche den Analysen und Austrocknungen dieses Salzes entspricht, ist folgende:

Anstatt sich in Gestalt einer krystallinischen Kruste abzusetzen, scheidet sich der essigschwefelsaure Baryt aus siedenden Flüssigkeiten bisweilen in Gestalt kleiner, in der Flüssigkeit schwebender und zum Theil obenauf schwimmender Krystalle oder krystallinischer Blättchen ab.

Die Analyse des so gebildeten Salzes entspricht einem Salze mit 2 Atomen Wasser.

Die Formel, welche von der Analyse und der Austrocknung des Salzes hergeleitet ist, entspricht der folgenden:

In der Absicht, mich zu überzeugen, dass der bei 250° getrocknete und in reinem Wasser wieder aufgelöste essigschwefelsaure Baryt dieselbe Zusammensetzung wie das gewöhnliche Salz hätte und nicht zersetzt wäre, löste ich davon eine gewisse Menge wieder auf und dampfte die Lösung im Wasserbade ab. Das zurückgebliebene Salz stellte ich 24 Stunden unter eine Glocke über eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure; durch die Analyse in diesem Zustande erhielt ich Resultate, welche folgender Formel entsprechen:

Essigschwefelsaures Blei.

Dieses Salz zeigt sich in zwei verschiedenen Gestalten, besitzt aber in beiden Fällen dieselbe Zusammensetzung. Es setzt sich zuweilen in Gestalt kleiner, prismatischer, durchsichtiger, sehr kurzer, von einem gemeinschaftlichen Mittelpuncte ausgehender Nadeln ab. Sie erhalten sich vollkommen in freier Luft, verlieren ihr ganzes Krystallisationswasser bei 120 oder 130° und zersetzen sich ungefähr bei 200 bis 210°.

Gewöhnlich jedoch erscheint das Bleisalz als kleine undurchsichtige Warzen, unter welchen man kleine, durchsichtige Sterne bildende Nadeln antrifft.

In beiden Fällen entspricht seine Zusammensetzung der Formel:

Essigschwefelsaures Silber.

Um das essigschwefelsaure Silber rein zu erhalten, zersetzt man in Wasser suspendirten essigschwefelsauren Baryt durch ein geringes Uebermaass verdünnter Schwefelsäure; man befreit hierauf die Flüssigkeit von der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure, indem man sie bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Blei in Berührung bringt; nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleioxyds behandelt man sie mit Schwefelwasserstoff; das wenige gelöste Bleioxyd wird als Schwefelblei niedergeschlagen und entfernt, endlich sättigt man durch Silberoxyd.

Die siedende essigschwefelsaure Silberlösung kann Silberoxyd lösen und dadurch eine alkalische Reaction erlangen; man darf deshalb nicht ein grosses Uebermaass Silberoxyd zur Sättigung der Essigschwefelsäure zusetzen, denn sonst sind die Krystalle des essigschwefelsauren Silbers durch ein schwarzes Pulver verunreinigt.

Das essigschwefelsaure Salz setzt sich beim Erkalten einer gesättigten und siedenden Lösung in kleinen, durchsichtigen, länglichen und flachen, in eine schiefe Fläche endigenden Prismen ab; sie sind bisweilen untermengt mit kleinen perlmutterglänzenden Blättchen.

Wenn die Krystallisation sehr langsam geschieht, erhält man dicke Krystalle, welche genau dieselbe Form wie die abgeplatteten, durch die Wiederabkühlung einer siedenden gesättigten Flüssigkeit erhaltenen Prismen haben.

Dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, wird das essigschwefelsaure Silber schwarz, jedoch sehr langsam; setzt man die Krystalle dem trocknen luftleeren Raume aus, so verlieren sie ihre Durchsichtigkeit, behalten aber ihre Form; dieselbe Wirkung bringt ein Luftstrom bei 100° hervor; sie verlieren dabei zwei Atome Wasser oder ungefähr 5 Proc. ihres Gewichtes.

Wenn man das trockne essigschwefelsaure Silber erhitzt, beginnt es zu schmelzen und verändert sich dabei gänzlich; es schwillt auf und entbindet zu gleicher Zeit einen unzweideutigen Geruch von Essigsäure, welcher jedoch bald durch einen starken Geruch von schwefliger Säure verdeckt wird; es hinterlässt endlich einen Rückstand von metallischem Silber.

Die Analysen und Austrocknungen des essigschwefelsauren Silbers führen zu der Formel:

Aetheressigschwefelsaures Silber.

Wenn man trocknes essigschwefelsaures, in absolutem Alkohol suspendirtes Silber durch einen Strom von trockenem chlorwasserstoffsäurem Gas zersetzt, so bildet sich eine neue, der Aetherweinsäure analoge Säure. Sobald man das Chlorsilber, welches sich bildet, durch das Filter entfernt hat, so setzt man

die klare Flüssigkeit in den luftleeren Raum neben zwei Gefässe, von welchen das eine Schwefelsäure und das andere kaustisches Kali oder Kalk enthält; man erlangt endlich eine sirupartige Flüssigkeit, welche weder salpetersaures Silber noch Chlorbaryum fällt und welche sich vollkommen in Wasser auflöst. Sie röthet Lakmus und zersetzt die kohlensauren Salze in der Kälte. Ihr Geruch ist schwach gewürzhaft und ätherisch.

Es war mir unmöglich, diesen Körper ganz rein zu erhalten. Bei der Analyse giebt er Zahlen, welche sich folgender Formel nähern:

Der Kohlenstoff ist immer zu gering, der Wasserstoff und Schwefel variiren; ich habe hierauf versucht, ihn durch Zersetzung seines Silbersalzes, welches in absolutem Alkohol eingerührt war, durch einen Strom trocknen Schwefelwasserstoffes darzustellen; nachdem ich die klare Flüssigkeit mit Kali und Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht hatte, gab sie zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff und zu wenig Schwefel. Mangel an Substanz erlaubte mir für den Augenblick nicht, fernere Versuche anzustellen.

Wenn man das saure sirupartige Product, welches von der Einwirkung des Alkohols und der Chlorwasserstoffsäure auf das essigschwefelsaure Silber herrührt, mit Silberoxyd sättigt, so erhält man ein vollkommen bestimmtes Salz, welches durch seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung gänzlich von dem essigschwefelsauren Silber verschieden ist, durch welches es entstand.

Nachdem die Sättigung bei gelinder Wärme geschehen ist, bringt man die Lösung in den luftleeren Raum; die ersten Krystalle, welche sich absetzen, haben die Gestalt und die Eigenschaften des reinen essigschwefelsauren Silbers; man nimmt sie heraus; wenn die Lösung sehr concentrirt war, so stellt sie eine dichte, aus kleinen Warzen gebildete Masse dar. Zwischen Lagen Fliesspapier gepresst, erscheinen sie, wenn man sie auf dem Papiere ausbreitet, in Form krystallinischer perlmutterglänzender Blättchen, welche sich fettig anfühlen und ihrem Ansehen nach ganz dem wasserfreien essigsauren Blei oder einigen krystal-

lisirten fetten Körpern gleichen; sie werden an der Luft feucht und zerfliessen langsam. Der Siedehitze des Wassers ausgesetzt, schmelzen sie und bilden nach dem Wiedererkalten eine perlmutterglänzende Masse; sie beginnen jedoch sich zu zersetzen, wenn man sie einige Zeit bei dieser Temperatur erhält, und erstarren zum Theil. Nach dem Schmelzen analysirt, gaben sie einen mehr oder weniger starken Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff, ersetzt durch ein Uebermaass an Silber. Nach dem, was ich eben angeführt habe, ist es wahrscheinlich, dass sich in diesem Falle ein wenig Essigschwefelsäure auf Kosten der Elemente des Aethers oder des Wasserdampfes bildet, denn das Salz schwärzt sich nicht oder nur sehr wenig.

Das ätheressigschwefelsaure Silber löst sich in absolutem Alkohol, und zwar besser in warmem als in kaltem; es setzt sich daraus in Gestalt von perlmutterglänzenden Blättchen von blendender Weisse ab.

Es schwärzt sich nach und nach unter dem Einflusse des zerstreuten Lichtes. Ueber der Alkohollampe erhitzt, schmilzt es zuerst zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit; hierauf kommt es in's Sieden, schwillt beträchtlich auf und lässt Gase entweichen, welche sich entzünden und mit einer russigen Flamme brennen. Es bleibt endlich ein Rückstand von metallischem Silber.

Im Anfange dieser Abhandlung habe ich erklärt, dass die Zersetzung der Essigsäure durch die wasserfreie Schwefelsäure eine Entbindung von fast reiner Kohlensäure bewirkt, dass die Essigschwefelsäure oder ihre Salze in demselben Falle sind.

Wenn wir von der schwefligen Säure, welche sich immer in kleiner Quantität bei dieser Einwirkung bildet, absehen und dieses Gas nur als das Product einer secundären Wirkung, welches zu vernachlässigen erlaubt ist, betrachten, so kann man sich von der Bildung der Kohlensäure und der Substituierung des weggenommenen Kohlenstoffes durch die zurückbleibenden Elemente der Schwefelsäure Rechenschaft geben, wenn man einen Blick auf die folgende Gleichung wirft:

Ich habe einige Analysen gemacht, welche mich veranlassen, das Vorhandensein einer besondern Essigschwefelsäure anzunehmen, deren trockne Salze durch folgende Formel repräsentirt werden:

XI.

Untersuchungen über die Producte der Einwirkung des Chlors auf den Essigäther und besonders über den Ueberchlor-Essigäther.

Von

Felix Leblanc.

(Auszug des Verfassers.)

(*Compt. rend.* XVII. 20. Nov. 1843. p. 1175.)

Der Ursprung der Versuche, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, geht in die Zeit zurück, in welcher die Aufmerksamkeit der Chemiker so mächtig gefesselt wurde durch die Arbeiten von Dumas über die Chloressigsäure und durch diejenigen von Regnault über die Einwirkung des Chlors auf die Aetherarten. Die Existenz der Chloressigsäure und diejenige einer chlorhaltigen und des Wasserstoffes beraubten Verbindung, welche dem gewöhnlichen Aether entspricht, müssen natürlich darauf führen, zu untersuchen, ob die Wirkung des Chlors auf die Aether der Sauerstoffsäuren, und besonders auf den Essigäther, unter neuen Einflüssen noch über die durch Malaguti in seiner schönen Untersuchung über die zusammengesetzten Aetherarten beobachteten Grenzen sich erstrecken könne. Vom theoretischen Gesichtspuncte aus wäre es sehr interessant, aus dem Essigäther ein Endproduct der Einwirkung des Chlors ableiten zu können, in welchem die ganze Menge des Wasserstoffes entfernt und durch eine äquivalente Quantität Chlor ersetzt wäre. Man könnte nämlich in diesem Falle hoffen, das Verhältniss kennen zu lernen, in welchem diese Verbindung mit der Constitution des Essigäthers stände, und ausserdem ihre Analogie mit der Chloressigsäure ($\text{C}_4 \text{Cl}_6 \text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$) und dem Ueberchloräther ($\text{C}_4 \text{Cl}_{10}\text{O}$).