wegs, um der wichtigen, sehr sorgfältig und fleißig ausgeführten Untersuchung des Hrn. Schneider die Priorität zu entziehen. Denn es ist gewiß ein großer Unterschied, ob Jemand beiläufig eine einzelne Untersuchung anstellt, um die Richtigkeit eines Resultats zu prüfen, oder ob er durch eine Reihe planmäßig ausgeführter Untersuchungen, wie es in der schätzbaren Schneider'schen Arbeit geschehen ist, für die Wissenschaft entschieden nützliche und feste Resultate gewinnt.

VI. *Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf ameisensaure Baryterde, essigsäures und benzoësäures Natron; von W. Heintz.*

Gerhardt ¹⁾ war es nicht gelungen, mit Hülfe des Benzoylchlorids aus wasserfreiem ameisen-sauren Natron benzoësäure Ameisensäure oder wasserfreie Ameisensäure darzustellen. Zwar bemerkte er bei Einwirkung dieser Stoffe auf einander eine geringe Wärmeentwicklung, allein bei gelinder Erwärmung von Außen entwickelte sich aus der Mischung Kohlenoxyd-gas in reichlicher Menge und Nadeln von Benzoësäurehydrat sublimirten an den Hals des Gefäßes. Es sammelte sich dabei keine Flüssigkeit in der Vorlage an, und der Rückstand in der Retorte bestand aus Benzoësäurehydrat und Chlornatrium.

In der Meinung, die Gewinnung wasserfreier Ameisensäure könnte Gerhardt deshalb mißlungen seyn, weil er zuerst die Verbindung der wasserfreien Ameisensäure mit Benzoësäure erzeugt und daraus durch Destillation die Ameisensäure zu isoliren gesucht hatte, wobei möglicher Weise die Verwandtschaft der Benzoësäure zum Wasser die Zersetzung der Ameisensäure bedingt haben könnte,

1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* Bd. 87, S. 157.

suchte ich diese Substanz durch Einwirkung von Chlorschwefel (ClS) auf ameisensaure Baryterde darzustellen, wobei, wie ich meinte, nur Chlornatrium, schwefelsaures Natron, Schwefel und wasserfreie Ameisensäure entstehen würde.

Bei einem Vorversuch mit ameisensaurem Bleioxyd, das mit Chlorschwefel übergossen wurde, zeigte sich, daß sich die Mischung sehr stark erwärmte. Es bildete sich unter Abscheidung von Schwefel, Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd. Um diese Erwärmung zu vermeiden, brachte ich deshalb in einen trocknen Kolben vollständig trockne ameisensaure Baryterde und schob durch den Hals desselben ein Röhrchen ein, welches auf je vier Aequivalente jenes Salzes beinahe drei Aequivalente Chlorschwefel (ClS) enthielt. Der Kolben wurde mit einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt und mit Kautschuck verbunden. Meine Absicht war, den Chlorschwefel langsam verdunsten und von dem ameisensauren Baryt in der Kälte absorbiren zu lassen. Es zeigte sich jedoch bald, daß eine reichliche Entwicklung von Gas begann, das den Kautschuckverband aufblähte und sich zwischen ihm und der Glaswand einen Weg bahnte.

Nachdem die ganze Menge des Chlorschwefels aus dem Gläschen verschwunden war, entfernte ich dieses aus dem Kolben, mischte die Masse innerhalb desselben mit Hülfe eines Glasstabes vielfach durch und ließ die Mischung noch einige Tage stehen. Darauf erhitze ich sie im Oelbade auf 130 bis 150° C. und fing ein flüssiges, farbloses, stark saures Destillat in der Vorlage auf, welches, um es von etwa beigemengtem Chlorschwefel oder anderen sauren Verunreinigungen zu befreien über trockenem ameisensaurem Baryt rectificirt wurde. So gereinigt besaß es die eben angegebenen Eigenschaften und erstarrte bei 0° C. zu einem schön krystallisirten festen Körper. Diese Substanz war nichts anderes als reines Ameisensäurehydrat, wie ihre Eigenschaften und die Elementaranalyse nachwiesen. Letztere hat Folgendes ergeben:

0,3202 Grm. der Flüssigkeit lieferten 0,3032 Grm. Kohlensäure und 0,1250 Grm. Wasser, entsprechend

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	25,82	26,09	2C
Wasserstoff	4,34	7,35	2H
Sauerstoff	69,84	69,56	4O
	100.	100.	

Um die Natur des Gases zu ermitteln, welches sich bei der Einwirkung des Chlorschwefels auf ameisensaure Baryterde bildet, wurde ein neuer Versuch angestellt, wobei jedoch der ameisensaure Baryt mit dem Chlorschwefel gemischt und der Kolben mit einem unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohr versehen wurde. Hierbei schien anfänglich gar keine Einwirkung statt zu finden. Erst nach einiger Zeit begann eine langsame Gasentwicklung, die sich jedoch allmählich immer mehr beschleunigte, so daß eine reichliche Menge Gas in kurzer Zeit aufgefangen werden konnte. Das zuletzt aufgefangene Gas, das also frei von Luft seyn mußte, wurde eudiometrisch analysirt, nachdem es vom Dampf des Ameisensäurehydrats durch Kalihydrat befreit worden war. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen sind folgende:

		corrigirt für 0° C u. 0,760 M. Barom. st.
Volum des Gases . .	27,44 CC. bei 4°, 1 C. u. 0,7635 M. trocken	27,16
Volum des Gases nach Behandlung mit Kalihydrat	23,00 CC. bei 4°, 7 C. u. 0,7616 M. trocken	22,66
Volum d. im Rohr rückständigen Gases . .	2,03 CC. bei 8° C. u. 0,5592 M. trocken	1,45
Volum des Sauerstoffs .	37,52 CC. bei 5° C. u. 0,758 M. feucht	36,43
Nach der Verpuffung .	48,76 CC. bei 6°, 8 C. u. 0,7579 M. feucht	46,98
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	27,47 CC. bei 9°, 6 C. u. 0,7456 M. trocken	26,03

Hiernach wurden 21,21 Kubikcent. Gas verbrannt und verbrauchten 10,40 Kubikcent. Sauerstoffgas, während sich 20,95 Kubikcent. Kohlensäure bildeten; die 20,95 Kubikcent. Sauerstoff enthalten. In dem Gase mußte also sein halbes

Volum Sauerstoff enthalten seyn, es bildete sein eigenes Volum Kohlensäure, es war also reines Kohlenoxydgas.

In dem Rückstand in der Retorte fand sich Chlorbaryum, das sich in Wasser löste und der unlösliche Rückstand bestand aus einem Gemisch von Schwefel und schwefelsaurem Baryt. Die hiernach bei Einwirkung von Chlorschwefel auf Ameisensauren Baryt geschehende Zersetzung läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

Die Zersetzung der Ameisensäure ist hier ganz analog der, welche Gerhardt beobachtet hat. Sie unterscheidet sich nur dadurch, daß, während sich bei seinem Versuch Benzoësäurehydrat neben Kohlenoxydgas erzeugte, bei meinem Versuch die Bildung dieses Gases von der Entstehung des Ameisensäurehydrats begleitet war.

Die reichliche Bildung von Ameisensäurehydrat bei diesem Versuch brachte mich auf den Gedanken, den Chlorschwefel zu benutzen, um diese Substanz in reinem Zustande darzustellen. Um aber die Bildung von Kohlenoxydgas zu vermeiden, wendete ich bei diesem Versuch nicht ein wasserfreies Ameisensaures Salz an, sondern ein wasserhaltiges. Ich entwässerte Ameisensaures Natron vollkommen, pülverte es fein und mischte 80 Theile davon innig mit 10 Theilen Wasser. So wurde es sofort in einen Kolben gebracht, in welchen ein Röhrchen eingeschoben wurde, in dem sich 45 Theile Chlorschwefel befanden. Der Kolben wurde durch eine Glasplatte und durch Kautschuckverband verschlossen und darauf der Chlorschwefel tropfenweise unter steter Abkühlung zu dem Salz hinzuließen gelassen. Nach beendetem Uebergießen wurde der Kolben geöffnet, sein Inhalt durch einen gekrümmten Glasstab aufs innigste gemengt und verschlossen einige Tage sich selbst überlassen. Nachdem ich ihn mittelst eines Korks mit einem gebogenen Gasleitungsrohr versehen hatte, senkte ich ihn in ein Oelbad, welches allmählich bis 130° C. erhitzt wurde. In der Vorlage sammelte sich eine reichliche

Quantität Ameisensäurehydrat an, welches ich nur noch einmal über einer kleinen Quantität trocknen ameisensauren Bleioxyds destillirte. Die Analysen desselben lehrten, dafs es reines Hydrat war. Sie lieferten folgende Zahlen:

I. 0,4333 Grm. der Säure lieferten 0,4097 Grm. Kohlensäure und 0,1732 Grm. Wasser.

II. 0,410 Grm. gaben 0,3897 Grm. Kohlensäure und 0,1635 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	25,79	25,92	26,09	2 C
Wasserstoff	4,44	4,43	4,35	2 H
Sauerstoff	69,77	69,65	69,56	4 O
	100.	100.	100.	

Die Methode, welche Melsens ¹⁾ zur Darstellung des Hydrats der Essigsäure aus saurem essigsaurem Kali angewendet hat, kann nicht zur Darstellung des Ameisensäurehydrats dienen, denn ein saures ameisensaures Natron oder Kali darzustellen gelingt nicht. Ich dampfte eine Lösung von ameisensaurem Natron in wenig verdünnter Ameisensäure langsam, zuletzt neben Schwefelsäure ein. Das zurückbleibende Salz war aber neutrales ameisensaures Natron. Denn ich erhielt aus 0,670 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes 0,5199 Grm. kohlensaures Natron, d. h. 77,60 Proc. Nach der Rechnung müssen 100 Theile des trocknen neutralen ameisensauren Natrons 78,01 Theile kohlensaures Natron geben. Als ich eine Lösung von ameisensaurem Kali mit Ameisensäure vermischte, und die Lösung bei gelinder Wärme verdunstete, indem ich Sorge trug, die etwa verflüchtete Säure zuletzt durch sehr concentrirte Ameisensäure zu ersetzen, blieb ein Rückstand der bei 140° C. getrocknet wurde. Selbst bei so hoher Temperatur gelang es nicht, dieß Salz fest zu erhalten. 0,5175 Grm. dieses noch wasserhaltigen Salzes lieferten beim Erhitzen ohne Entwicklung saurer Dämpfe 0,3978 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 76,87 Proc. Ein

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 33, S. 420. *

saures ameisensaures Kali durfte nur 53,11 Proc. kohlen-saures Kali geben.

Anders sind die Erscheinungen, wenn man Chlorschwefel anstatt auf Ameisensaure Salze auf wasserfreie essigsaure Salze einwirken läßt. Bei einigen vorläufigen Versuchen fand ich, daß ersterer das wasserfreie essigsaure Natron unter Erwärmung zersetzt. Wendet man einen Ueberschuß von Chlorschwefel an, so destillirt beim Erhitzen der Mischung zuerst dieser ab, dann folgt eine farblose Flüssigkeit, und im Rückstande findet man nichts als Chlornatrium und schwefelsaures Natron nebst etwas Schwefel. Anfänglich glaubte ich jedoch in diesem Rückstande noch einen besonderen Körper aufgefunden zu haben, der sich aber als bloßer Schwefel erwies. Wäscht man denselben anhaltend mit Wasser, so bleibt der Schwefel etwas grau gefärbt zurück. Kocht man diesen mit einer großen Menge Alkohol, so sieht man aus der filtrirten Flüssigkeit zweierlei Krystalle anschleßen. Die einen sind sehr klein und weisen sich unter dem Mikroskop als Rhombenoctaëder aus. Sie bestehen aus Schwefel in der Form krystallisirt, in der er aus dem Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln zu krystallisiren pflegt. Die anderen sind lange, sehr zarte flach gedrückte Nadeln, die ich bis zur Länge von einem Zoll gesehen habe. Diese hielt ich für eine neue Substanz, konnte aber darin beim Erhitzen keinen Kohlenstoff entdecken. Sie schienen aus reinem Schwefel zu bestehen. Um zu versuchen, ob der Schwefel in dieser Form aus Alkohol krystallisiren könne, kochte ich Schwefelblumen, ferner den präcipirten Schwefel mit Alkohol, sah aber beim Erkalten nur Rhombenoctaëder sich bilden. Als ich jedoch frisch aus Schwefelkalium präcipitirten Schwefel mit Alkohol kochte, entstanden beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit genau dieselben Krystalle, welche ich früher beobachtet hatte. Ich habe nirgends eine Angabe darüber finden können, woraus hervorginge, daß diese Eigenschaft des Schwefels aus Alkohol in zwei Formen zu krystallisiren

ren bekannt wäre. Diese Beobachtung scheint mir nicht uninteressant, da sie ausweist, daß der Schwefel auch in seiner alkoholischen Lösung seine allotropischen Zustände wenigstens theilweise erhält. Ich hoffe in Kurzem ausführlichere Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

Um nun die Flüssigkeit zu untersuchen, welche bei Einwirkung des Chlorschwefels auf wasserfreies essigsäures Natron entsteht, setzte ich zu 37 Grm. dieses Salzes, welches vorher höchst fein gepulvert und in einen trocknen Kolben geschüttet worden war, so viel Chlorschwefel, daß eine dickbreiige Masse entstand. Bei dieser Operation wurde der Zutritt der Luft möglichst abgehalten, um die Bildung des Hydrats der Essigsäure zu verhindern. Nachdem die Mischung vierundzwanzig Stunden gestanden hatte, wurde der bis dahin mit Kautschuck verbundene Kolben geöffnet, und mit einem trocknen Gasleitungsrohr durch einen vorher sorgfältig getrockneten Kork verbunden. Die Oeffnung des Rohrs wurde in eine trockene Vorlage eingeführt und durch Kautschuk an der Mündung letzterer befestigt. Den Kolben senkte ich nun in ein Oelbad, das ich allmählich bis 160° C. erhitzte. Durch die Destillation erhielt ich 35 Grm. einer Flüssigkeit, welche hell röthlich gelb erschien. Sie enthielt noch Chlorschwefel und zwar nun die Verbindung, welche aus zwei Atomen Schwefel und einem Atom Chlor besteht. Ich brachte sie in ein Kölbchen, kühlte sie durch Eis ab, und mischte sie nun mit einem Ueberschuß von wasserfreiem essigsäurem Natron. Nachdem die Mischung einige Stunden gestanden hatte, wurde sie im Oelbade bei einer Temperatur von 160° C. destillirt. Anfänglich ging bei niedriger Temperatur eine gelbliche Flüssigkeit über, nachher folgte eine farblose, welche bei weit höherer Temperatur destillirte. Deshalb unterwarf ich das Destillat der fractionirten Destillation, nachdem ich noch etwas trocknes essigsäures Natron dazu gemischt hatte, um etwaige Reste von Chlorschwefel zu entfernen. Es wurden drei Portionen aufgefangen.

Das so gewonnene erste leicht flüssige Destillat wurde mit Wasser gemischt. Unter demselben sammelten sich neben einander eine farblose und eine gelbliche Flüssigkeit an. Durch Schütteln verschwand erstere verdünnte Essigsäure bildend, letztere löste sich dagegen nicht im Wasser. Es blieb jedoch nur etwa ein Tropfen Flüssigkeit übrig. Diese Substanz konnte ich daher nicht weiter untersuchen. Doch hoffte ich bei ferneren Versuchen mehr davon zu gewinnen. Chloracetyl konnte sie nicht seyn, denn dieses wird nach Gerhard¹⁾ durch Wasser in Essigsäure und in Chlorwasserstoffsäure verwandelt, während ich die kleine Quantität der gewonnenen Substanz nun schon 4 Monate unter Wasser aufbewahre.

Das zweite, farblose, schwerer flüchtige Destillat war eine Flüssigkeit, die in Wasser untersank, anfänglich ohne sich damit zu vermischen. Bald aber, namentlich beim Schütteln löste sie sich auf, und in der Mischung fand sich nun Essigsäure. Offenbar hatte sich wasserfreie Essigsäure gebildet. Die Analyse wies jedoch aus, dafs die Substanz nicht ganz rein war.

0,2990 Grm. derselben lieferten 0,5036 Grm. Kohlensäure und 0,1626 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	45,94	47,06	4 C
Wasserstoff	6,04	5,88	3 H
Sauerstoff	48,02	47,06	3 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Ich vermuthete, die Säure möchte noch etwas Essigsäurehydrat enthalten, denn eine Mischung von 7 Atomen wasserfreier Essigsäure mit 1 Atom Essigsäurehydrat besteht aus

Kohlenstoff	46,04	32 C
Wasserstoff	6,00	25 H
Sauerstoff	<u>47,96</u>	25 O
	100.	

Deshalb wendete ich bei einem zweiten Versuche alle

1) Annalen der Chem. und Pharm., Bd. 87, S. 70.

Sorgfalt an, um alles Wasser aus dem essigsauren Natron auszutreiben, und den Zutritt der Luft zu vermeiden. In einen Kolben brachte ich 32 Grm. Chlorschwefel und schüttete allmählich 75 Grm. d. b. einen Ueberschuß von wasserfreiem essigsauren Natron so ein, daß die Mischung erst in drei Tagen vollendet war. Nachdem die Einwirkung beendet war, destillirte ich im Oelbade drei Portionen ab.

Die erste Portion, die vielleicht nach Chlorschwefel oder Chloracetyl enthalten konnte, wurde nach Zusatz von wasserfreiem essigsauren Natron nochmals destillirt.

Die ersten Tropfen des Destillats waren wieder gelb gefärbt. Sie schieden sich durch Zusatz von Wasser in zwei ölige Flüssigkeiten, eine gelbe und eine farblose, von dem letztere bald sich in Wasser löste, erstere aber unverändert blieb. Die Menge dieser Substanz war aber noch geringer als bei dem ersten Versuche. Die nach diesen ersten Tropfen übergegangene farblose Flüssigkeit verhielt sich wie wasserfreie Essigsäure. Allein da ich sie nicht für rein hielt, so habe ich sie nicht analysirt.

Die zweite Portion mischte sich nach anhaltendem Schütteln vollkommen mit Wasser. Die Mischung färbte sich aber durch essigsaures Bleioxyd braun, und durch Kochen bildete sich sogar ein ganz merklicher schwarzer Niederschlag, den ich für Schwefelblei hielt. Um die Flüssigkeit auf einen Schwefel- und Chlorgehalt zu untersuchen, mischte ich sie, nachdem sie in Wasser gelöst war, mit reinem Kalkhydrat. Dadurch verschwand ihr Geruch vollkommen. Die Lösung dampfte ich ein und den Rückstand glühte ich. Hierbei beobachtete ich den Geruch nach Aceton. Die geglühte Masse löste ich in verdünnter Schwefelsäure, das sich dabei entwickelnde Gas liefs ich über ein mit Bleizuckerlösung gefeuchtetes Papier strömen, welches jedoch dadurch nicht gebräunt wurde. In der Lösung konnte weder Chlor noch Schwefelsäure nachgewiesen werden. War daher überhaupt eine schwefelhaltige Substanz in der Flüssigkeit, so mußte ihre Menge doch sehr klein seyn. Ein anderer Versuch lehrte jedoch, daß die Beimischung anderer Natur

seyn mußte. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit schlug nämlich aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür weiß und aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber schwarz nieder. Um sie daher von dieser Substanz zu befreien, destillirte ich sie nach Zusatz von vorher durch Hitze vom Wasser befreiten Quecksilberoxyd. Dadurch bildete sich ein weißes Salz, während eine nun nicht mehr Silberlösung verändernde Flüssigkeit abdestillirte. Allein die Analyse lehrte, daß das Destillat auch nicht reine wasserfreie Essigsäure war. Durch die Analyse erhielt ich nämlich folgende Zahlen:

0,2276 Grm. der Substanz lieferten 0,3773 Grm. Kohlensäure und 0,1253 Grm. Wasser. Demnach bestand sie aus

	Gefunden.	Berechnet.		Berechnet	
Kohlenstoff	45,21	47,06	4 C	45,45	20 C
Wasserstoff	6,12	5,88	3 H	6,06	16 H
Sauerstoff	48,67	47,06	3 O	48,49	16 O
	100.	100.		100.	

Danach könnte diese Substanz als ein Gemisch von vier Atomen wasserfreier Essigsäure mit einem Atom Essigsäurehydrat betrachtet werden.

Die letzte Portion endlich, welche unmittelbar bei der Destillation des Gemischs von Chlorschwefel mit essigsau-rem Natron gewonnen war, zeigte dieselben Reactionen und wohl noch etwas stärker, als die zweite Portion. Ich unterwarf sie sofort der Analyse, um zu sehen, welchen Einfluß die beigemengte Substanz auf die Zusammensetzung der offenbar sie wesentlich ausmachenden wasserfreien Essigsäure ausüben möchte. Wie ich weiter unten zeigen werde, muß sie Schwefel enthalten haben. Die Verbrennung geschah mit Hülfe einer Mischung von Kupferoxyd und Bleioxyd.

0,2801 Grm. der Flüssigkeit lieferten 0,4532 Grm. Kohlensäure und 0,1294 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,13
Wasserstoff	5,13
Sauerstoff	} 50,74
Schwefel	
	<hr/> 100.

In dieser Substanz ist also der Kohlenstoffgehalt nicht allein, sondern auch der Wasserstoffgehalt wesentlich vermindert, während letzterer gröfser hätte seyn müssen, als die Formel der wasserfreien Essigsäure verlangt, wenn dieselbe ein Gemisch dieser Substanz mit dem Hydrat der Essigsäure gewesen wäre.

Wurde diese Flüssigkeit mit Wasser gemischt, so trübte sie sich allmählich. Die Mischung roch nach Schwefelwasserstoff und bräunte darüber gehaltenes, mit Bleizuckerlösung getränktes Papier. Sie enthielt also Schwefel, wahrscheinlich in Form von Schwefelacetyl. Hierdurch erklärt sich denn auch die Zusammensetzung derselben hinreichend.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen hatte ich das wasserfreie essigsaure Natron in den Chlorschwefel geschüttet. Die Folgenden wurden so ausgeführt, dafs umgekehrt der Chlorschwefel allmählich zu dem überschüssigen essigsauren Natron gebracht wurde. Ich hoffte dadurch die Bildung der die wasserfreie Essigsäure verunreinigenden Nebenproducte zu verhindern.

Bei dem ersten dieser Versuche brachte ich den Chlorschwefel in eine Retorte und das wasserfreie essigsaure Natron, welches in starkem Ueberschufs angewendet wurde in eine Vorlage. Dann wurden beide luftdicht mit einander verbunden, und der so zusammengesetzte Destillationsapparat so aufgestellt, dafs der Hals der Retorte nach der Vorlage hin etwas anstieg. Dann wurde der Chlorschwefel schwach erhitzt, so dafs nur die Dämpfe desselben mit dem Salze in Berührung kamen. Als der Chlorschwefel vollständig übergegangen war, wurde die Vorlage fest mit Kautschuck verbunden, 24 Stunden stehen gelassen, dann mit einem trocknen ein Gasleitungsrohr tragenden Kork verstopft und die Masse im Oelbade bei 140 bis 145° C. der

Destillation unterworfen. Die ersten Tropfen des Destillats waren vollkommen farblos, und mischten sich mit Wasser, ohne einen darin nicht löslichen Rückstand zu lassen. Dadurch, daß das essigsäure Salz stets im Ueberschuß vorhanden war, läßt sich also die Bildung des leichter flüchtigen im Wasser nicht löslichen Productes vermeiden. Allein die mit Wasser gemischte Flüssigkeit fällte aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür. Ebenso verhielt sich die zweite, größte Portion des Destillats. Das letzte Destillat wurde nach seiner Mischung mit Wasser allmählich trübe. Die Mischung roch nach Schwefelwasserstoff, bräunte darüber gehaltenes, mit Bleizucker getränktes Papier und wurde von salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde durch Kochen mit Salpetersäure nicht wieder aufgelöst. Einen ähnlichen Niederschlag gab das mittlere Destillat. Beide enthielten daher noch Chlor. Um diefs zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit trockenem essigsäuren Natron gemischt, längere Zeit sich selbst überlassen und dann nochmals destillirt. Jetzt erzeugte salpetersaures Silberoxyd nur eine Spur einer bräunlichen Trübung, welche in Salpetersäure vollkommen auflöslich war.

Bei der Analyse zeigte sich, daß diese Substanz weit reinere wasserfreie Essigsäure war, als die früher gewonnenen. Doch war sie auch nicht ganz rein.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3817 Grm. lieferten 0,6471 Grm. Kohlensäure und 0,2073 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	46,24	47,06	4 C.
Wasserstoff	6,04	5,88	3 H
Sauerstoff	47,72	47,06	3 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Die gefundene Zahlen sprechen für die Annahme, daß die analysirte Flüssigkeit ein Gemisch von 9 Atomen wasserfreier Essigsäure mit einem Atom Essigsäurehydrat war.

Hiernach würden nur 1,7 Proc. Hydratwasser darin enthalten gewesen seyn.

Da dieser Versuch offenbar eine reinere Säure geliefert hatte, als die früheren, so hoffte ich dadurch noch zu besseren Resultaten zu gelangen, dafs ich den Dampf des Chlorschwefels noch langsamer zu dem wasserfreien essigsauren Natron treten liefs. Zu dem Ende entwässerte ich essigsaures Natron vollkommen durch Schmelzen, pulverte die noch heifse Masse möglichst schnell und brachte sie in einen vollkommen trocknen Kolben. Darauf schob ich in den Kolben ein Röhrchen ein, welches so viel Chlorschwefel enthielt, dafs nur etwa die Hälfte des essigsauren Natrons dadurch zersetzt werden konnte. Der Kolben wurde mit einer kleinen Glasplatte bedeckt und mit Kautschuck möglichst fest verbunden. So liefs ich ihn so lange stehen, bis der Chlorschwefel fast vollkommen aus dem Röhrchen verschwunden war. Nun entfernte ich das Röhrchen, mischte den Inhalt des Kolbens durch einen gebogenen Glasstab aufs Innigste und liefs die Mischung im wieder sorgfältig verbundenen Kolben nochmals 24 Stunden stehen. Darauf wurde der Inhalt des Kolbens wie früher bei 140 bis 150° C. der Destillation unterworfen. Das gewonnene von Anfang an farblose Destillat wurde nochmals mit etwas vollkommen trockenem essigsaurem Natron gemischt und nochmals destillirt, und zwar so, dafs drei verschiedene Portionen nach einander aufgefangen wurden. Das erste Destillat mischte sich mit Wasser, ohne einen schweren ölartigen Körper ungelöst zu lassen, gab aber auf Zusatz von Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag, eine Eigenschaft, die die beiden anderen Portionen auch besafsen. Als ich zu der Mischung einer Probe des letzten Destillats mit wenig Wasser, die zuerst durch Erhitzen vollständig erzielt wurde, Ammoniak setzte, so trübte sie sich weifs, allein in der Hitze verschwand der Niederschlag wieder, indem die Flüssigkeit sich gelb färbte. Diese Flüssigkeit gab mit essigsaurem Bleioxyd einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei.

Um diesen schwefelhaltigen Stoff zu entfernen, destillirte ich die Flüssigkeit mit gut getrocknetem essigsauern Quecksilberoxydul bei einer 150° C. nicht überschreitenden Temperatur. Eine Probe des mit Wasser gemischten Destillats wurde nun durch Ammoniak nicht mehr getrübt oder gelb gefärbt und auch nicht durch essigsaurer Bleioxyd schwarz gefällt. Dagegen reducirte es noch immer Quecksilberchlorid. Namentlich besaßen die zuerst übergehenden Tropfen diese Eigenschaft. Deshalb rectificirte ich die Flüssigkeit noch einmal, indem ich Sorge trug, das erste Drittel des Destillats zu entfernen. Jetzt gab eine mit Wasser verdünnte Probe des erhitzten Destillats auch mit Quecksilberchlorid nicht augenblicklich eine Trübung. Nur nach längerer Zeit oder beim Erhitzen sogleich bildete sich eine nur sehr geringe Menge einer trübenden weißen Substanz.

Bei der Analyse dieser Flüssigkeit erhielt ich folgende Zahlen:

0,4027 Grm. Substanz lieferten 0,6785 Grm. Kohlensäure und 0,2182 Grm. Wasser.

Dennach bestand die Substanz aus:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	45,95	47,06
Wasserstoff	6,02	5,88
Sauerstoff	48,03	47,06
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Auch diese Substanz muß ein Gemisch von Essigsäurehydrat mit wasserfreier Essigsäure gewesen seyn. Es leidet keinen Zweifel, daß dieser Wassergehalt nur aus der Luft herkommen kann, und zwar bedingt ist durch die vielfachen Operationen, die zur Reinigung der Substanz nothwendig waren. Ich verzichtete daher darauf, den Chlorschwefel zur Darstellung der wasserfreien Essigsäure zu benutzen.

Es ist bekannt, daß durch Erhitzung von essigsauerm Quecksilberoxydul für sich eine Flüssigkeit abdestillirt, die reich an Essigsäure und einen Nebengeruch nach

Katzenharn besitzt. Ich habe versucht, durch Erhitzen dieses Salzes bei möglichst niedriger Temperatur wasserfreie Essigsäure zu erzeugen, jedoch ohne Erfolg. Das Salz zersetzte sich erst bei einer ziemlich hohen Temperatur, die von 250 bis 300° C. stieg, indem es sich grauschwarz färbte. Die dabei erhaltene farblose Flüssigkeit besaß den angegebenen Geruch in hohem Grade, und erstarrte nicht bei 0° C. Bei der Analyse derselben erhielt ich folgende Resultate:

0,2752 Grm. lieferten 0,3742 Grm. Kohlensäure und 0,1507 Grm. Wasser. Diefs entspricht:

Kohlenstoff 37,10

Wasserstoff 6,09

Sauerstoff 56,81

100.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die wasserfreie Essigsäure bei ihrer Abscheidung Sauerstoff aus dem Quecksilberoxydul aufgenommen hat. Es muß sich Wasser gebildet haben, aber auch Kohlensäure muß entstanden seyn, denn die Menge des Kohlenstoffs verhält sich zu der des Wasserstoffs fast wie 1:1, während in der wasserfreien Essigsäure dieses Verhältniß = 4:3 ist. Kohlensäurebildung muß jedoch mit Entstehung von Aceton Hand in Hand gehen. In der That fand sich, als die gewonnene Säure mit Kalihydrat schwach übersättigt wurde, daß die Flüssigkeit sehr deutlich nach Aceton roch. Allein dadurch erklärt sich die geschehene Zersetzung nicht, denn eine Flüssigkeit, welche ein Gemisch von Aceton, Essigsäure und Wasser ist, kann nicht mehr Sauerstoff als Wasseraequivalente enthalten. Ich vermuthete, daß sich Ameisensäure gebildet haben möge, allein die mit Kalihydrat neutralisirte Flüssigkeit gab mit Quecksilberchloridlösung nach längerem Kochen nur eine sehr geringe Trübung, wogegen salpetersaures Silberoxyd die mit Ammoniak gesättigte Säure zwar fällte, allein der gebildete Niederschlag blieb vollkommen weiß und löste sich in der Hitze zu einer ganz klaren, nur wenig grau gefärbten Flüssigkeit. Ich muß es daher un-

entschieden lassen, welche an Sauerstoff reichere Verbindung bei der trocknen Destillation des essigsauren Quecksilberoxyduls gebildet wird, es mir vorbehaltend, später auf diesen Gegenstand zurück zu kommen.

Läfst man Chlorschwefel auf vollständig entwässertes benzoësaures Natron einwirken, so ist die Zersetzung eine ganz analoge, wie bei der gleichen Zersetzung des essigsauren Natrons. Es bildet sich schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Schwefel scheidet sich ab und es entsteht wasserfreie Benzoësäure.

Um diese Zersetzung zu studiren, brachte ich in einen Kolben 10 Grm. Chlorschwefel und schüttete darauf nach und nach 37 Grm. vollkommen wasserfreien und sehr fein gepulverten benzoësauren Natrons. Beide Körper wurden durch einen gekrümmten Glasstab innig mit einander gemischt, und 24 Stunden in dem sorgfältig durch eine Glasplatte und Kautschuckverband verschlossenen Kölbchen sich selbst überlassen. Der nun geöffnete Kolben verbreitete den intensiven Geruch des Benzoylchlorids. Ich schlofs daraus, dafs die Zersetzung des benzoësauren Natrons durch Chlorschwefel selbst bei Ueberschuß jenes Salzes nur bis zur Bildung von jenem chlorhaltigen Stoff vorschreite nach der Formel:

War dieser Schluß richtig, so mußte sich nach Gerhard's ¹⁾ Angabe bei einer Temperatur von 130° C. die Masse auflösen bis auf die geringe Menge Schwefel und die gebildeten Salze, welche sich abgeschieden hatten. Es mußte sich dann bei etwas höherer Temperatur Chlornatrium abscheiden und damit gleichzeitig allmählich der Geruch nach Benzoylchlorid verschwinden. In der That beobachtete ich bei höherer Temperatur zuerst eine Verflüssigung der Masse und bei Steigerung derselben über 130° C. trübte sie sich etwas mehr, und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwand

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 87, S. 73.*

endlich ganz, namentlich nach vielfachem Umrühren. Nachdem die Masse erkaltet und erstarrt war, wurde sie in kaltes Wasser gebracht, damit höchst fein gerieben und etwas kohlenaures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugesetzt. Nachdem die Mischung 24 Stunden gestanden hatte, filtrirte ich das Ungelöste, welches aus Schwefel und wasserfreier Benzoësäure bestehen mußte, ab, wusch es mit Wasser vollkommen aus, presste es ab und machte es im Wasserbade flüssig. Zu der flüssigen Masse setzte ich soviel Alkohol von der Temperatur von etwa 50° C., daß die wasserfreie Benzoësäure sich auflöste, und filtrirte die Lösung warm ab. Der Schwefel blieb hiebei ungelöst. Indessen eine kleine Menge desselben löste sich doch auf, und schied sich beim Erkalten in kleinen Krystallchen neben den großen Krystallen der wasserfreien Benzoësäure aus. Ich trennte deshalb die Flüssigkeit von den Krystallen durch Filtration, und befreite die der wasserfreien Benzoësäure von denen des Schwefels möglichst durch Schlämmen mit geringen Mengen verdünnten Alkohols, eine Operation, die jedoch auch unterlassen werden kann, da der Schwefel, wie sogleich anzugeben, leicht von der Säure getrennt werden kann. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit lieferte durch Zusatz von heißem Wasser, bis die sich erzeugende Trübung nicht mehr verschwand noch zweimal nun von Schwefel freie Krystalle von wasserfreier Benzoësäure.

Die so gewonnene Säure war noch etwas, jedoch nur sehr schwach, gelblich gefärbt, weil das benzoësaure Natron nicht ganz rein gewesen war. Sie konnte außerdem wenigstens in den zuerst abgeschiedenen Portionen noch etwas Schwefel enthalten. Deshalb schmolz ich sie noch einmal im Wasserbade, goß die Flüssigkeit von den wenigen Schwefelkrystallchen, welche sich zu Boden senkten, klar ab, spülte die Krystallchen mit etwas warmem Alkohol ab, und setzte nun so viel bis 50° C. erwärmten Alkohol hinzu bis die Lösung geschehen war, worauf die Lösung durch Zusatz einer kleinen Menge frisch geglühter

ausgelaugter Knochenkohle entfärbt wurde. Nachdem sie heifs filtrirt worden war, liefs ich sie langsam erkalten, worauf sehr schöne, vollkommen weisse Krystalle der wasserfreien Benzoësäure anschossen. Die davon getrennte Flüssigkeit gab mit Hülfe der schon oben beschriebenen Methode noch mehr dieser schönen Substanz.

Ein zweiter ganz auf dieselbe Weise mit einer etwas gröfseren Menge benzoësauren Natrons angestellter Versuch führte zu vollkommen denselben Resultaten.

Diese Methode zur Darstellung der wasserfreien Benzoësäure ist sehr bequem und liefert eine reichliche Ausbeute. Der Chlorschwefel dürfte daher das von Gerhardt angewendete Chlorbenzoyl oder das Phosphoroxychlorid verdrängen, welche Körper schwieriger darzustellen sind als der Chlorschwefel. Auch kann man, um den Verlust an Benzoësäure auf ein Minimum zu reduciren, sämtliche Flüssigkeiten, welche bei der Darstellung der wasserfreien Benzoësäure abfallen, vereinigen, mit kaustischem Kali im geringen Ueberschufs kochen, eindampfen und dann durch Salzsäure die Benzoësäure als Hydrat fällen.

Die Eigenschaften der gewonnenen Säure anzugeben, unterlasse ich, da sie vollkommen mit denen übereinstimmen, welche Gerhardt ¹⁾ als die der wasserfreien Benzoësäure angiebt. Auch ich fand, dafs sie bei einer hohen Temperatur destillirt werden kann, ohne dafs sie sich zersetzt. Nur ein schwacher Geruch der destillirten Säure nach Bittermandelöl beweist, dafs sich bei dieser Operation eine kleine Quantität derselben in diese Substanz umwandelt. In der That zeigte sich, dafs am Ende der Destillation, als die Retorte etwas stärker erhitzt wurde, sich am Halse derselben ein nicht mehr fest werdender Tropfen, der stark nach Bittermandelöl roch und sicher im Wesentlichen daraus bestand, ansammelte.

Bei der Analyse der wasserfreien Benzoësäure erhielt ich folgende Zahlen:

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 87, S. 76. •

I. 0,2238 Grm. derselben lieferten 0,6072 Grm. Kohlensäure und 0,0910 Grm. Wasser.

II. 0,2386 Grm. gaben 0,6499 Grm. Kohlensäure und 0,0953 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	74,00	74,29	74,34	14 C
Wasserstoff	4,52	4,44	4,42	5 H
Sauerstoff	21,48	21,27	21,24	3 C
	100.	100.	100.	

Die Resultate der vorstehenden Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Der Chlorschwefel (ClS) zerlegt sich mit den wasserfreien Salzen organischer Säuren stets so, daß sich Chlormetall und schwefelsaures Metalloxyd bildet und daß sich Schwefel abscheidet.

2. Dieser Schwefel scheidet sich aus seiner Lösung in vielem kochenden Alkohol theils in Form von Rhomben-octaëdern, theils in langen nadelförmigen Krystallen aus, die sich immer bilden, wenn man frisch aus Schwefelkalium oder Natriumlösung gefällten Schwefel mit Alkohol kocht und die filtrirte Lösung erkalten läßt, während gewöhnlicher gelber Schwefel dadurch nur zur Bildung von Rhomben-octaëdern Anlaß giebt.

3. Die ameisensaure Baryterde liefert durch Einwirkung des Chlorschwefels Ameisensäurehydrat und Kohlenoxydgas gemäß der Formel:

4. Es läßt sich auf diese Zersetzung eine Methode zur Darstellung des Ameisensäurehydrats gründen, die darin besteht, daß man vier Aequivalente eines trocknen ameisensauren Salzes mit vier Aequivalenten Wasser mischt und endlich allmählig drei Aequivalente Chlorschwefel hinzusetzt. Durch Destillation der Mischung bei 110 bis 120° C. wird reines Ameisensäurehydrat gewonnen.

5. Saures ameisensaures Kali oder Natron kann nicht

dargestellt werden. Die Methode, welche Melsens zur Gewinnung des Essigsäurehydrats vorschlägt, kann daher zur Darstellung des Ameisensäurehydrats keine Anwendung finden.

6. Das wasserfreie essigsaure Natron giebt unter der Einwirkung des Chlorschwefels zur Bildung wasserfreier Essigsäure Anlaß, gemäß der Formel $4(\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3 + \text{NaO}), 3\text{ClS} = \text{ClNa}, \text{SO}^3 + \text{NaO}; 2\text{S}, 4\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$. Als Nebenproducte bilden sich jedoch dabei noch andere, namentlich schwefelhaltige Körper, und in dem Falle, wenn man das essigsaure Natron in den Chlorschwefel einschüttet, entsteht außerdem noch eine geringe Menge einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, die leichter flüchtig als Wasser ist, und darin untersinkt.

7. Durch Destillation des essigsauren Quecksilberoxyduls entsteht eine Mischung von Essigsäurehydrat mit Aceton und einer an Sauerstoff reicheren Substanz, die aber nicht Ameisensäure ist.

8. Läßt man Chlorschwefel auf wasserfreies benzoësaures Natron einwirken, so bildet sich zuerst Benzoylchlorid, das sich beim Erhitzen mit einem Ueberschuß von benzoësaurem Natron bis 150°C. in wasserfreie Benzoëssäure umsetzt, nach den Formeln:

Hierauf wird eine Methode zur Gewinnung dieser schönen Substanz im reinen Zustande gegründet, welcher im Verhältniß zu den von Gerhardt angewendeten Methoden der Vorzug gegeben werden muß, weil die reagirende Substanz, der Chlorschwefel, viel leichter gewonnen werden kann, als die von Gerhardt angewendeten, das Chlorbenzoyl und das Phosphoroxchlorid.