makroskopischer Prismen, $(\dot{\text{N}}\text{H}_4\dot{\text{Mn}})\text{C}_4\text{O}_6 + 2[(\dot{\text{N}}\text{H}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6] + 8\dot{\text{H}}$ in warzigen Krystallrinden u. $(\text{N}\dot{\text{H}}_4\dot{\text{Mn}})\text{C}_4\text{O}_6 + 3 \cdot [(\dot{\text{N}}\text{H}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6] + 8\dot{\text{H}}$ ebenfalls in Krystallrinden. Alle diese Salze verwittern und zersetzen sich mit Wasser.

Wenn die Lösung des ersten der Ammoniumoxyddoppelsalze mit Ammoniak versetzt wird, so scheidet sich sogleich ein weisses oder schwach grauliches Pulver aus, welches schnell abfiltrirt und ausgepresst mikroskopische Prismen darstellt $\dot{\text{Mn}}_2\text{C}_4\text{O}_6 + \text{NH}_3 + 6\dot{\text{H}}$, die sich in Berührung mit Wasser schnell zerlegen. Das Salz färbt sich braun an der Luft und beim Erhitzen bis 100° , wobei das Wasser weggeht.

Die Analyse des Salzes gab in 100 Th.:

		Berechnet.
$\dot{\text{Mn}}$	32,62	33,24
$\ddot{\text{O}}$	31,52	33,61
NH_3	7,79	7,93

Das Mangan wurde als $\dot{\text{Mn}}\ddot{\text{Mn}}$ durch Glühen bestimmt, die Oxalsäure in der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit mittelst Kalksalz, und das Ammoniak durch Erhitzen des Salzes mit Kalkhydrat, Auffangen des Ammoniaks in einer titrirten Salzsäure und Rücktitriren mit Natronlauge.

LIII.

Organische schwefelhaltige Säuren.

Von

J. T. Hobson.

(Ann. d. Chem. und Pharm. CII, 73.)

Die gelegentlich von Frankland angekündigten Versuche des Verf. (s. dies. Journ. LXX, 76) zur Erforschung einiger den früher beschriebenen (a. a. O.) analogen organischen Säuren haben zunächst zur Auffindung einer

schwefelhaltigen Säure geführt, welche der Verf. *Aethyltrithionsäure* nennt. Man erhält dieselbe am ausgiebigsten aus Zinkäthyl und schwefliger Säure. Versuche, diese Säure aus Schwefeläthyl und verdünnter Salpetersäure zu gewinnen, missglückten fast vollständig. Dabei war die Darstellung des erforderlichen Schwefeläthyls nicht die geringste Schwierigkeit und der Verf. fand, dass die bisherigen Vorschriften dafür, wie Einleiten von Chloräthyl in alkoholische Schwefelkaliumlösung oder Destillation von trockenem ätherschwefelsauren Kali mit Schwefelkalium, nur Spuren liefern. Dagegen giebt die Destillation alkoholischer Lösungen der beiden letzterwähnten Salze zu gleichem Aequivalent eine genügende Ausbeute.

Wenn in einem Kolben Zinkäthyl mit durch Schwefelsäure gewaschenem schwefligsauren Gas in Berührung kommt, so ist die Absorption des letztern so stark, dass der Kolben gekühlt werden muss. Bald bildet sich ein krystallinischer Niederschlag und allmählich wird der ganze Inhalt des Kolbens fest. Die aus Alkohol und hernach aus Wasser umkrystallisirte Masse ist das Zinksalz der Aethyltrithionsäure, es bildet kleine nadelförmige Krystalle, $\text{Zn}, \text{S}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5 + \text{H}$, welche fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol sind, von kaltem und warmem Wasser eben so von Aether nur wenig gelöst werden und ihr Atom Wasser bei 100° noch nicht verlieren. Die Analyse lieferte folgende Zahlen, in Uebereinstimmung mit obiger Formel:

									Ber.
C ₄	14,49	14,54	14,40						14,41
H ₆	3,52	3,82	3,72						3,60
Zn	—	—	—	19,53	19,62				19,52
S ₃	—	—	—	—	—	28,23	29,15		28,82
O ₇									33,65

Die Entstehung dieses Salzes erklärt sich so: ZnC_4H_5 und $3\text{S} = \text{ZnC}_4\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_5$. Aber das erste Produkt von der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zinkäthyl ist ein basisches Salz $2. (\text{ZnS}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5 + \text{H}) + \text{ZnH}$, welches durch Einwirkung des Wassers auf nicht umgewandeltes Zinkäthyl entsteht.

Das *Barytsalz* erhält man durch Zersetzung des Zinksalzes mit Barytwasser und Behandlung des Filtrats mit Kohlensäure. Aus der erkaltenden Lösung scheidet es sich als Krystallhaut aus, ist farblos und geruchlos, kann unzersetzt bis 170° C. erhitzt werden und verliert sein Krystallwasser bei 100°. Seine Zusammensetzung ist $\text{BaC}_4\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_5 + \dot{\text{H}}$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C ₄	12,11		11,84
H ₆	3,03		2,96
Ba		33,33	33,86
S ₃		23,41	23,68
O ₇			27,66

Die *Aethyltrithionsäure* lässt sich nicht durch Destillation des Zinksalzes mit Schwefelsäure gewinnen, sondern am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure. In möglichst concentrirtem Zustande durch Abdampfen im Wasserbad erhalten ist sie eine ölige Flüssigkeit von angenehm und stark saurem Geschmack, mit Wasser und Alkohol mischbar. Aus ihr lässt sich durch directe Absättigung

das *Silbersalz*, $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_5$, darstellen, welches krystallinisch, zerfliesslich und sehr beständig am Lichte ist. Bei 100° bleibt es unzersetzt, bei höherer Temperatur zerlegt es sich.

Das *Kupfersalz* krystallisirt in grünlich blauen Nadeln, $\text{CuS}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$, ist zerfliesslich und löst sich in Alkohol.

Das *Natronsalz*, erhalten durch Absättigung der Säure mit kohlensaurem Natron und Ausziehen des eingedampften Rückstandes mit Alkohol, schiesst aus der weingeistigen Lösung im Vacuo in nadelförmigen Krystallen, $\text{NaS}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5 + \dot{\text{H}}$ an.

Der *äthyltrithionsaure Aether*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}, \text{S}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$, wird durch Destillation des Barytsalzes mit ätherschwefelsaurem Kali im Oelbad erhalten. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt, ist er eine gelbe ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, schwerer als dieses und in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar.

Die Analyse ergab:

		Berechnet.
C ₈	30,93	31,17
H ₁₀	6,60	6,49
S ₂	31,05	31,17
O ₆		31,17

Auch Zinkmethyl absorbirt rasch schweflige Säure und bildet damit eine weisse krystallinische Substanz, welche der Verf. demnächst einer genaueren Untersuchung unterworfen wird.

LIV.

Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol.

Unter den Oxydationsprodukten des Alkohols durch Salpetersäure, von denen früher Mittheilung gemacht ist (s. dies. Journ. LXX, 180), fand sich auch ein besonderer Aldehyd, den nun H. Debus einer genaueren Untersuchung unterworfen hat (Ann. d. Chem. und Pharm. CII, pag. 20). Er nennt denselben *Glyoxal* als einen der Glyoxylsäure (oder wie wir früher sie nannten Glykoxylsäure) zugehörigen Aldehyd, dessen Alkohol kürzlich A. Wurtz (s. dies. Journ. LXIV, 111) entdeckt hat.

Das Glyoxal verbindet sich mit mehreren zweifach schwefligsauren Salzen, unter denen das Barytsalz am besten geeignet ist, das Glyoxal rein daraus darzustellen, weil es am wenigsten zur freiwilligen Zersetzung hinneigt.

Die Verbindung mit *zweifach schwefligsaurem Natron* schlägt sich aus dem Gemenge des syropsdicken Glyoxals mit dem mehrfachen Volum des concentrirten Natronsalzes bei Zusatz von Alkohol sogleich nieder, sie krystallisirt aber aus der wässrigen Flüssigkeit allmählich in harten weissen Krystallen, die aus $C_4H_2O_4 + 2(Na\ddot{S} + H\ddot{S}) + H$ bestehen, in 100 Th.