II. Von der Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol, und den aus ihr hervorgehenden Producten; von Hrn. Serullas.

(*Annal. de chim. et de phys.* T. XXXIX. p. 152. Eine vorläufige Nachricht von den Resultaten dieser Untersuchung ist den Lesern schon bei Gelegenheit des letzten Aufsatzes von Hrn. Hennell, im vorig. Bd. S. 283. dieser Annal., mitgetheilt.)

Bei Gelegenheit der Versuche, welche von Hrn. Faraday *) über die Wirkung der Schwefelsäure auf die Naphthaline, und von Hrn. Hennell **) über das Weinöl angestellt worden sind, hat Hr. Gay-Lussac, nach einer Erörterung der von jenen beiden Chemikern aufgestellten Folgerungen, mit Recht bemerkt, daß dieser Gegenstand neue Untersuchungen erfordere.

Neuerlich haben die HH. Dumas und Boullay d. J., am Schlusse ihrer interessanten Abhandlung über den Schwefeläther und das Weinöl, eingestanden, daß die Aufgabe noch nicht gelöst sey ***). Und ihre spätere Abhandlung über die Aetherarten, obgleich voll der interessantesten Untersuchungen und neuen Ansichten, hat ebenfalls die Frage nicht ganz aufgeheilt †).

Die früheren merkwürdigen Versuche, welche die HH. Fourcroy, Vauquelin und Boullay der Aeltere über den Aether, und die HH. Dabit ††), Sertürner, Vogel †††) und Gay-Lussac über die Schwefelwein-

*) *Annal. de chim. et de phys.* XXXIV. p. 167. (dies. Annal. Bd. 83. S. 104.)

**) *Ibid.* XXXV. p. 154. (dies. Ann. Bd. 85. S. 12.)

***) *Ibid.* XXXVI. p. 310. (dies. Ann. Bd. 88. S. 93.)

†) *Ibid.* XXXVII. p. 15. (dies. Ann. Bd. 88. S. 430.)

††) *Ibid.* XIII. p. 62.

†††) Dies. Ann. Bd. 60. S. 53. Bd. 63. S. 81. u. Bd. 64. S. 67.
(P.)

säure und deren Salze angestellt haben, sind bekannt genug, um hier noch einer näheren Auseinandersetzung zu bedürfen.

Ein Gegenstand, der so nahe mit der Analyse der organischen Körper verwandt ist, verdient alles Interesse, und daher habe ich, obgleich ich nach den Arbeiten jener so geschickten Chemiker nicht sonderlich erwarten konnte den Gegenstand weiter aufzuklären, dennoch einige Versuche unternommen und mich beehrt, dieselben der Academie vorzulegen, da ihre Bekanntmachung Einiges zur Aufhellung der so wichtigen Erscheinungen der Aetherbildung beitragen kann.

Jedermann weiß, daß man, wenn man behufs der Aetherbereitung Schwefelsäure auf Alkohol wirken läßt, bei einer gewissen Periode dieser Operation, unter andern Producten, auch eine mehr oder weniger gelbge färbte Flüssigkeit erhält, welche man für ein Gemenge von einem besonderen Oele, von Aether, schwefliger Säure und etwas Schwefelsäure angesehen hat. Diese Flüssigkeit giebt, nachdem sie durch Waschen mit Kali und Wasser von den drei letzten Körpern befreit, und über Chlorcalcium destillirt worden ist, eine sehr geringe Menge einer öligen Substanz, welche leichter als Wasser ist und den Namen des süßen Weinöls erhalten hat.

Aber dieses Oel ist nur das Resultat der Zersetzung der gelben Flüssigkeit, welche eine chemische Verbindung von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff ist. Die Zersetzung derselben wird bewirkt, entweder durch eine längere Berührung mit der gleichzeitig überdestillirenden farblosen Flüssigkeit, oder durch die Operationen, welche man zur vermeintlichen Abscheidung und Reinigung dieses Weinöls mit derselben vornimmt.

Ich werde diesen Körper mit dem Namen des *neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs* oder *schwefelsauren Aethers* bezeichnen, bis ich die verschiedenen Versuche über ihn aus einander gesetzt habe, und man dar-

aus zu beurtheilen im Stande ist, auf welche Weise die Schwefelsäure, die Elemente des Wassers und der Kohlenwasserstoff, die wirklich zu seiner Zusammensetzung gehören, in ihm mit einander verbunden sind.

Diese Verbindung von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff, deren physikalische noch chemische Eigenschaften sich nirgends beschrieben finden, mußte bei den über sie angestellten Untersuchungen, weil sie sich bei diesen nicht immer in demselben Zustande befand, abweichende Resultate zeigen. Hr. Hennell ist, wie mir scheint, der Einzige, welcher sie isolirt erhalten; allein er hat sie nicht beschrieben, noch angegeben, auf welche Weise er sie rein bekommen hat. Er setzt voraus, daß dieser Körper allgemein bekannt sey, obgleich man sehen wird, daß es wirklich nicht der Fall ist; er nennt ihn *Weinöl*, und verwechselt ihn mit einer andern, unter demselben Namen bekannten, Substanz, welche, wenn auch nicht vor ihrer Reinigung im äußeren Ansehen, doch in ihrer Zusammensetzung ganz verschieden ist von demselben *).

Obgleich dieser Körper von Allen, welche Aether bereitet haben, gesehen und gehandhabt worden ist, so ist er dennoch seiner wahren Natur nach unbekannt geblieben. Es ist daher nöthig anzugeben, wie man ihn rein erhalten könne, um ihn so seinen Platz unter den analogen chemischen Verbindungen, wahrscheinlich unter den Aethern der dritten Gattung, anzuweisen.

Man destillirt, wie bei der Aetherbereitung, ein Gemenge von $2\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure und einem Theil Alkohol von 36° B.- Bald, nachdem eine sehr kleine Menge Aether erschienen ist, sieht man eine mehr oder

*) In dem Maafse, daß die Hrn. Dumas und Boullay, als sie mit ihrem bekannten Scharfblick das *Weinöl* untersuchten, nicht zu begreifen vermochten, wie Hr. Hennell in demjenigen, welches Gegenstand seiner Untersuchungen ausmachte, und welches sie (aber wohl nicht mit hinlänglichem Grund. P.) als identisch mit dem ihrigen ansahen, hatte Schwefelsäure finden können.

weniger gelbgefärbte Flüssigkeit entstehen, welche sich bald unter, bald auf eine andere gleichzeitig überdestillirende Flüssigkeit lagert. Dies rührt daher, daß sie im ersten Falle mit mehr schwefliger Säure und weniger Aether gemischt ist, und daß im zweiten Falle die farblose Flüssigkeit mehr schweflige Säure enthält.

Um dieses Oel, nachdem man es von der farblosen Flüssigkeit getrennt hat, zu reinigen, muß man es durch Schütteln mit einer gewissen Quantität Wasser auswaschen, wodurch man ihm Schwefelsäure, einen Theil Alkohol, Aether und schweflige Säure entzieht. Dieses Auswaschen bezweckt hauptsächlich die Absonderung der Schwefelsäure, welche sich nicht im Vacuo verflüchtigen würde. Nachdem es vom Wasser abgeschieden worden ist, bringt man es in einer kleinen Schale unter die Glocke der Luftpumpe, neben oder über eine Schale mit Schwefelsäure, und evacuirt alsdann, aber langsam, da die Verflüchtigung der schwefligen Säure, des Aethers und des Alkohols ein lebhaftes Sieden verursacht. Sobald das Sieden nachgelassen hat, ist die Flüssigkeit farblos und durchsichtig; man läßt sie jedoch im Vacuo stehen, um das Wasser verdampfen zu lassen. Nach 24 Stunden besitzt der schwefelsaure Kohlenwasserstoff, nachdem er durch verschiedene Farben, durch Hellgrün, Blaugrün und Smaragdblau hindurchgegangen ist, eine schöne dunkelgrüne Farbe.

In diesem Zustande ist er rein, und, wenn man ihn in Flaschen verschließt, hält er sich unverändert so lange man will.

Ich glaubte anfangs, daß die grüne Farbe dieses Körpers von seiner Austrocknung abhinge, da er, wenn man ihn mit Wasser schüttelt, wiederum seine ursprüngliche Farbe annimmt. Allein er bleibt bei Berührung mit Kalium farblos, und dies muß glauben lassen, daß diese Umänderung durch die Entziehung der Berührung mit der Luft bewirkt worden ist; denn, wenn man ihn

noch grün der Luft aussetzt, so wird er, was sich kaum einer Absorption von atmosphärischer Feuchtigkeit zuschreiben läßt, nach einer gewissen Zeit ebenfalls farblos; auch wird er grün, wenn man ihn erhitzt.

Wenn der schwefelsaure Kohlenwasserstoff, wie wir nach Uebereinkunft das ölige Fluidum nennen wollen, wohl gereinigt und von Wasser befreit worden ist, kann er farblos oder grün seyn, je nachdem er auf längere oder kürzere Zeit im Vacuo geblieben ist. Seine chemischen Eigenschaften in beiden Zuständen sind nicht verschieden. Er hat einen eigenthümlichen aromatischen durchdringenden Geruch; sein Geschmack ist stechend, kühlend, ein wenig bitter, und hat einige Aehnlichkeit mit dem der Pfeffermünze. Sein specifisches Gewicht ist 1,133. Er ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber sehr gut in Alkohol und Aether, und kann aus diesen Lösungen durch Verdampfung oder durch Fällung mit Wasser abgeschieden werden.

Unter Wasser gebracht, verwandelt er sich nach einiger Zeit in leichtes Oel (Weinöl)*), welches sich auf die Oberfläche begiebt, und in sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff, welcher aufgelöst bleibt. Wenn das Wasser in sehr geringer Menge da ist, bewirkt es diese Umänderung sehr langsam, weil es durch die Aufnahme der Säure in seiner ferneren Einwirkung auf den noch unzersetzten Theil geschwächt wird.

Das leichte Oel ist opaque; ruhig stehen gelassen, setzt es Krystalle von gleicher Natur mit seiner eignen ab, welche wir weiterhin kennen lehren werden.

Man kann die Zersetzung des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs, in sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff und in Weinöl, durch Erhitzen desselben

*) Unter *Weinöl* hat man in dieser Abhandlung immer den flüssigen, schwefelsäurefreien Kohlenwasserstoff zu verstehen.

mit Wasser beschleunigen; einige Augenblicke sind dazu hinreichend *).

Die merkwürdigste Eigenschaft dieses sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoffs ist aber die: daß er beim Sieden (mit Wasser) in *Schwefelsäure* und *Alkohol* zerfällt, ohne daß dabei schwellige Säure, noch irgend ein Gas entwickelt wird *). Man muß dabei oftmals eine gewisse Menge Wasser hinzufügen, bevor die Schwefelsäure eine solche Concentration erreicht, daß sie auf den Pflanzenstoff zersetzend einwirken kann, weil sich sonst schwellige Säure, Kohlenwasserstoff und Kohle bilden.

Diese Umänderung im Wasser ist sehr geeignet, uns über die Natur des sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoffs, den man bisher als Schwefelweinsäure oder als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einem Pflanzenstoff ansah, nähere Auskunft zu verschaffen; sie erin-

*) Bevor wir weiter gehen, müssen wir daran erinnern, daß wir, hinsichtlich der Zusammensetzung der Aetherarten, Hrn. Chevreul's allgemeine Betrachtungen über die organische Analyse nicht aus den Augen verloren haben. Dieser gelehrte Chemiker sagt nämlich p. 193. (des Originals, S. 174 der deutschen Uebersetzung, Gotha 1826. (P.)) seines Werkes. „Ist es nicht wichtig, immer dieselbe Analogie zu befolgen, den Salpeteräther und die Pflanzenäther als Verbindungen von Kohlenwasserstoff (*hydrogène percarbure*) und Säuren + Wasser, oder, mit andern Worten, als wasserhaltige Salze zu betrachten, und den Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffäther als Verbindungen von Kohlenwasserstoff und Säuren, oder, mit andern Worten, als wasserfreie Salze?“ Die HH. Dumas und Boullay haben diese Ansicht angenommen und sie durch einige wichtige Versuche unterstützt.

**) Dieselbe Beobachtung hat auch Hr. Hennell gemacht, der auch überdiß gefunden, daß concentrirte Schwefelweinsäure (das heißt die concentrirte Lösung des sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoffs) nicht in Alkohol und Wasser, sondern in Schwefeläther und Wasser zerfällt. (Man sehe dessen letzte Abhandlung im Bd. 90. S. 277. dies. Ann.) Bei einer hier unternommenen Wiederholung dieser Versuche wurden dieselben Resultate erhalten.

nert an die Beobachtung der HH. Dumas und Boullay, welche, bei der Zersetzung des Oxaläthers durch trocknes Ammoniakgas, einerseits Alkohol erhielten, und andererseits oxalweinsaures Ammoniak, d. h. eine Verbindung von Ammoniak, Kohlenwasserstoff und Oxalsäure.

Wenn ich mich in meinen Beobachtungen über die schwefelweinsauren Salze nicht geirrt habe, so würde eine solche Verbindung, wenn man sie für analog den schwefelweinsauren Salzen ansieht, ohne die Elemente des Wassers eine Ausnahme seyn.

Auf jeden Fall beweist dieser schöne Versuch, an dessen Richtigkeit die Gewandtheit der Verfasser keinen Zweifel aufkommen läßt, unwiderleglich, daß die Elemente des Wassers in keinen andern Verhältnisse als in den, welche den Aether constituiren, ursprünglich im Oxaläther vorhanden seyn können.

Bei Aufstellung dieser Analogie, aus der die Folgerungen so leicht erscheinen, wollte ich beim neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff ganz dieselbe Zusammensetzung wie beim Oxaläther finden, und ihn bloß als schwefelsauren Aether betrachten. Allein der Oxaläther giebt, bei seiner freiwilligen Zersetzung unter Wasser, nur Säure und Alkohol, während der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff unter denselben Umständen in leichtes Oel (Weinöl) und sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff zerfällt, welcher letzterer alsdann allein, bei seiner bei Erhitzung erfolgenden Zersetzung, sich, wie der Oxaläther, in Alkohol und Säure verwandelt.

Auch hat mir die Analyse des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs, wie man weiterhin sehen wird, zwar die Elemente des Wassers gegeben, aber in einem weit geringeren Verhältnisse als die Zusammensetzung des Aethers verlangt. Ich habe sie *) verbunden gefunden mit einem Atome Aether und zwei Atomen Doppelt-Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich unter der Form von Weinöl; und diess macht mich geneigt, denselben als ein

*) D. h. die Elemente eines At. Wassers.

Doppelsalz von schwefelsaurem Aether und schwefelsaurem Kohlenwasserstoff zu betrachten.

Hr. Hennell muß sich in dieser Beziehung geirrt haben, denn er erwähnt bei der Analyse seiner Verbindung von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff nicht der Elemente des Wassers, obgleich sie gewiß darin enthalten sind. Damit man nicht glaube, daß unverbundenes Wasser zugegen gewesen sey, erinnere ich, daß der zu meinen Analysen angewandte schwefelsaure Kohlenwasserstoff mehrere Monate lang mit Kalium in Berührung gestanden hatte.

Der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff setzt, mit Basen behandelt, wie bei der Behandlung mit Wasser, Weinöl ab, und bildet mit ihnen Salze, welche man schwefelweinsäure Salze genannt hat, welche aber, wie es die HH. Faraday und Hennell zuerst ausgesprochen *), und späterhin auch von den HH. Dumas und Boullay angenommen worden ist, nur Doppelsalze seyn können, deren eine Basis der Kohlenwasserstoff ist. Diese Salze haben alle charakteristische Eigenschaften der schwefelweinsäuren Salze, sind sehr löslich in Wasser und Alkohol, selbst die von Kalk und von Blei, welche beide zerfließlich sind.

Wenn indeß die schwefelweinsäuren Salze von Kalk, Baryt und Bleioxyd hinsichtlich ihrer Löslichkeit den unterschwefelsäuren Salzen der nämlichen Basen ähnlich sind, so ist doch ein wesentlicher Unterschied zwischen

*) Das deutsche Journal, welches von Hrn. Hennell's Arbeit über dieses Weinöl Bericht erstattet, drückt sich folgendermaßen aus: „Aus allen diesen Untersuchungen schließt Hr. Hennell, daß das Weinöl eine neutrale Verbindung sey von Doppelt-Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure, und daß, durch Wirkung des Wassers oder einer Salzbasis, sich ein Salz von zwei Basen (deren eine der Kohlenwasserstoff ist) bilde, welche sich mit verhältnißmäßigen Mengen von Schwefelsäure verbinden.“ Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, für 1828, von J. J. Berzelius, S. 276.

beiden der, dafs die unterschwefelsauren Salze, bei Ueber-
giefsung mit concentrirter Schwefelsäure, unter lebhaftem
Aufbrausen, schweflige Säure geben, während die schwefel-
weinsäuren Salze in diesem Falle niemals schweflige
Säure, noch sonst ein Gas ausbauchen, sondern nur Kohle
in beträchtlicher Menge absetzen. Diefs Verhalten wird,
wie mir scheint, jeden Gedanken an die Identität beider
Salze vernichten.

Hr. Hennell giebt an, dafs der schwefelweinsäure
Baryt, beim Sieden mit Wasser, in sauren schwefelsau-
ren Baryt übergehe (d. h. in Schwefelsäure und schwefel-
sauren Baryt zerfalle [*P.*]); allein er hat nicht gese-
hen, und diefs ein wichtiger, mir angehörender Punkt in
der Beobachtung, was aus dem Kohlenwasserstoff oder
der vegetabilischen Substanz wird.

Hr. Heeren hat den schwefelweinsäuren Kalk ana-
lysiert; er betrachtet ihn als ein unterschwefelsaures Salz,
verbunden mit einem Pflanzeustoff ohne Wasser. Die-
ser Stoff würde, seinen Untersuchungen zufolge, eine
Verbindung von Kohle und Wasserstoff in gleichem
Verhältnisse, wie sie im Alkohol vorhanden ist, nebst
einer ziemlich grofsen Menge Sauerstoff seyn, und, nach
ihm, würde die Schwefelsäure bei der Aetherbildung durch
den Alkohol desoxydirt, um Unterschwefelsäure zu bil-
den *).

Alle schwefelweinsäuren Salze, wir gebrauchen jetzt
diese Bezeichnung wie den Namen Schwefelweinsäure,
verwandeln sich beim Sieden mit Wasser in saure schwefel-
saure Salze, und, wie die Schwefelweinsäure, in Al-
kohol, welchen man, in einem zweckmäfsigen Apparate,
auffangen kann. Dieser Alkohol behält, bei der ersten
Destillation, einen eigenthümlichen Geruch, und über-
diefs etwas von dem des Weinöls und des sauren schwefel-
sauren Kohlenwasserstoffs. Diefs brachte mich auf den

*) Dasselbe deutsche Journal (d. h. die deutsche Uebersetzung von
Berzelius's, Jahresbericht. *P.*)

Gedanken, daß es brenzlicher Essiggeist seyn könnte; allein eine zweite Destillation, die mit Kali unternommen wurde, um ihn zugleich seinen Gehalt an Säure zu entziehen, gab den Alkohol im Zustande der Reinheit. Es wurde eine ziemliche Menge erhalten.

Es ist zu bemerken, daß wenn der Rückstand in der Retorte fast kein Wasser mehr enthält, und man die Hitze verstärkt, sich gegen das Ende der Operation, wie man gesagt hat, schwellige Säure bildet; allein einige Augenblicke zuvor hat die übergehende Flüssigkeit sehr deutlich den Geruch von Schwefeläther. Ist dieser fertig gebildet aus der Verbindung hervorgegangen, oder ist er durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol erzeugt? *).

Der saure schwefelsaure Kohlenwasserstoff, wenn er concentrirt ist, zersetzt sich im Vacuo in Schwefelsäure und wahrscheinlich in Alkohol. Niemals habe ich Spuren von schwelliger Säure oder Oel bemerkt.

Was bei den Beobachtungen über die Zersetzung der schwefelweinsäuren Salze durch Hitze zu einem Irrthume hätte führen können, wäre der Umstand, daß sie dabei, im Zustande der Trockenheit, schwellige Säure, Kohlenwasserstoff, einen Absatz von Kohle und, wie man sagte, ein Oel ausgeben; allein man verwandelt sie, wie ich gesagt habe, gänzlich in saure schwefelsaure Salze und Alkohol, wenn man sie mit kleinen Mengen Wasser destillirt, und dieses erneuert, bevor die Reaction etwa ohne Mitwirkung des Wassers, dessen sich wahrscheinlich zum Theil der Aether bemächtigt, um in Alkohol überzugehen, geschehen könnte.

Dieses bei der (trocknen [*P.*]) Zersetzung der schwefelweinsäuren Salze erscheinende Oel, dessen Natur bis-

*) Nach Hrn. Hennell (d. Ann. Bd. 90. S. 281.) wird der Aether hiebei gebildet dadurch, daß sich der aus der Schwefelweinsäure abgeschiedene Kohlenwasserstoff mit Wasser verbindet. *P.*

her Keiner hat kennen gelehrt *), ist nichts anderes als neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff, welchen man hiedurch in ziemlich großer Menge erhält, so daß ich glaube dieses Mittel als anwendbar zur Bereitung des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs und folglich auch zu der des Weinöls bezeichnen zu können.

Zu dem Ende erhitzt man auf einige Augenblicke, ohne sie zu destilliren, gleiche Theile Schwefelsäure und Alkohol von 38° B. Wenn die Masse beträchtlich ist, reicht die beim Vermischen entstehende Temperatur-Erhöhung hiezu hin, denn man erhält selbst in der Kälte noch Schwefelweinsäure. Man sättigt die Flüssigkeit durch einen dünnen Brei von gelöschtem Kalk und filtrirt. Nachdem man die Flüssigkeit, durch eine langsame Verdampfung, bis zu einem gewissen Punkte concentrirt hat, läßt man sie erkalten und filtrirt sie von Neuem, um den kohlsauer gewordenen Kalk und etwas schwefelsauren Kalk, der etwa darin geblieben oder gebildet worden ist, abzusondern. Man stellt sie bierauf in eine Trockenkammer zum Verdampfen hin. Die Krystallisation geschieht vollkommen, nur sehr langsam, und man erhält eine sehr große Menge eines sehr reinen schwefelweinsauren Kalks.

Nachdem der schwefelweinsäure Kalk mit Sorgfalt getrocknet worden ist, erhitzt man ihn in einer Retorte

*) Hr. Hennell (*Ann. de chim. et de phys.* XXXV. p. 156. und dies. Ann. Bd. 85. S. 17.) hat als er das, was er Weinöl nennt, mit siedendem Wasser und kohlsauerm Kali behandelte, ein wie das chloresaurer Kali in dünnen Blättern anschließendes Salz erhalten; er sagt, daß diese Krystalle, bei Erhitzung in einem Glasrohre, im Moment des Schmelzens aufschwellen und einen dicken Dampf geben, der sich zu einer, stark nach schwefeliger Säure riechenden, öligen Flüssigkeit verdichtet. Hr. Hennell hat nicht erkannt, daß diese ölige Flüssigkeit von gleicher Natur ist mit seinem Weinöl (neutralem schwefelsaurem Kohlenwasserstoff).

und fängt das Hauptproduct, den neutralen schwefelweinsäuren Kohlenwasserstoff, auf.

Die Austrocknung der schwefelweinsäuren Salze erfordert viel Sorgfalt, um den Punkt zu treffen, bei dem sie noch nicht zerstört werden; denn oft, wenn man sie schon für getrocknet hält, geben sie, bei Erhitzung, noch Wasser aus, während sie sich dabei mehr oder weniger verändern. Die Veränderungen, welche sie in diesem Falle erleiden, kann man nicht durch ihre Löslichkeit nachweisen, denn der saure schwefelsaure Kalk, welcher dabei entsteht, löst sich ebenfalls; allein man entdeckt sie entweder durch das Lackmuspapier oder durch Barytsalze. Man muß also zu ihrer Austrocknung die Luftpumpe anwenden.

Es wurde eine gewisse Quantität von schwefelweinsäurem Kalk im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. 18 Grm. desselben wurden mit Wasser gekocht, und dieses mehrmals erneuert, so wie es vorhin, als von dem Mittel, den schwefelweinsäuren Salzen allen Alkohol zu entziehen, die Rede war, gesagt worden ist. Man erhielt 5,1 Grm. absoluten Alkohols; man hätte 5,5 Grm. erhalten haben müssen, weil der schwefelweinsäure Kalk, nach seiner berechneten Zusammensetzung, 31 Proc. absoluten Alkohols, entsprechend 25,5 Proc. Aether geben muß.

Zerlegung des schwefelweinsäuren Kalks.

1. *Versuch.* 0,25 Gramm. im Vacuo getrockneten schwefelweinsäuren Kalks gaben, mit Kupferoxyd behandelt, bei 0° C. Temperatur und 0^m,76 Druck:

Kohlensäure	0,0760 Liter
Wasser	0,080 Grm.

2. *Versuch.* Eine gleiche Quantität desselben Kalksalzes gab:

Kohlensäure	0,0740 Liter
Wasser	0,0770 Grm.

3. *Versuch.* 2 Grm. schwefelweinsäuren Kalks hin-

terliefen, nachdem sie geglüht, und, zur Verbrennung der Kohle, mit Salpetersäure behandelt waren:

Neutralen schwefelsauren Kalk 46,0 Procent.

4. *Versuch.* 10 Grm., eben so behandelt, gaben:

Neutralen schwefelsauren Kalk 46,5 Procent.

5. und 6. *Versuch.* 10 Grm. und 7,2 Grm. desselben Kalksalzes, mit siedender Salpetersäure behandelt und darauf mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, lieferten:

Geglühten schwefelsauren Kalk, im Mittel 45,05 Proc.

Das Waschwasser gab, bei Behandlung mit Chlorbaryum, eine Menge schwefelsauren Baryts, die enthielt: Schwefelsäure, im Mittel

28,40 Procent

Folglich war der Verlust an vegeta-

bilischer Substanz

26,55 Procent.

In der Annahme, daß der schwefelweinsäure Kalk gebildet sey aus 2 Atomen Schwefelsäure, 1 At. Aether und 1 At. Kalk, müßte man haben:

Für die beiden ersten Versuche:

Kohlensäure 0,0764 Liter = 0,0414 Kohlenst.

Wasser, aus der Verbren-

nung des Wasserstoffs 0,0611 Grm. = 0,0069 Wasserst.

Für den 3., 4., 5. und 6 Versuch:

Schwefelsauren Kalk 0,4689 = 1 Atom

Schwefelsäure 0,2759 = 1 Atom

Verlust an Aether 0,2552 = 1 Atom.

Wenn Aether destillirt wird, führt dieser, während der ganzen Operation, eine gewisse Quantität vom sauren schwefelsauren Aether (Schwefelweinsäure) mit über, wovon man sich überzeugt, wenn man das Destillat vom Anfang der Operation an portionenweise sättigt. Man erhält immer mehr oder weniger eines schwefelweinsäuren Salzes.

Wenn die Operation schon etwas vorgerückt ist, und sich schweflige Säure und Kohlenwasserstoff erzeugen, tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Aetherportionen, bei
frei-

freiwilliger Verdampfung, neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, den sie aufgelöst enthielten, in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen absetzen.

Ich habe auch in den Rückständen von dieser Verdampfung des Aethers sehr geringe Mengen von Krystallen, in sehr zarten, sehr gut ausgebildeten Nadeln gefunden, die ich für schwefelsauren Kalk erkannte, und die wahrscheinlich aus der Schwefelsäure herstammten, zu deren Bereitung ein gyps- oder kalkhaltiges Wasser angewandt worden war: denn es waren alle Vorsichtsmafsregeln getroffen, dafs man sie nicht von den angewandten Gefäfsen, die man mit gemeinem Wasser ausgewaschen hatte, herleiten konnte. Ich erwähne diese Thatsache als ein merkwürdiges Beispiel von der Verflüchtigung eines so fixen Stoffes wie der schwefelsaure Kalk.

Vor seiner Rectification enthält also der Aether, ausser den sonst schon angegebenen fremden Stoffen, Schwefelweinsäure und eine mehr oder weniger beträchtliche Menge von neutralem schwefelsaurem Kohlenwasserstoff, welche beide durch eine langsame Verdampfung des Aethers, der sie gelöst enthielt, sichtbar gemacht werden können.

Kalium, welches mit dem im Vacuo getrockneten neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff in Berührung gebracht worden ist, hält sich bei gewöhnlicher Temperatur, in ihm unverändert. Wenn man aber diese beiden Körper in einer Röhre zusammen erhitzt, so wirken sie auf einander; es bildet sich sehr wenig Schwefelkalium und viel schwefelsaures Kali, während Kohlenwasserstoff und Kohle ausgeschieden werden. Die Schwierigkeit, die Einwirkung des Kaliums auf den sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff gehörig zu lenken und gleichförmig zu machen, hat mir nicht gestattet, die verhältnifsmäfsigen Mengen des Schwefelkaliums und schwefelsauren Kali's, welche durch sie entstehen, mit Genauigkeit zu ermitteln; allein es ist gewifs, dafs sich sehr wenig

Schwefelkalium bildet. Uebrigens ist diese Wirkung immer mit einem ungemein starken Knoblauchgeruch verbunden.

Den nämlichen Knoblauchgeruch haben die HH. Dumas und Boullay an ihrem Oxaläther, nach dessen Reinigung durch Bleiglätte, wahrgenommen. Ich muß bei dieser Gelegenheit bemerken, daß der Oxaläther, welcher nach dem von diesen Chemikern angegebenen Verfahren bereitet ist, viel von der Verbindung von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff enthält, und desto mehr, je weiter die Destillation bis zu Ende fortgesetzt wird. Die Anwesenheit einer Schwefelverbindung in diesem Aether, obwohl derselbe die Barytsalze nicht fällt, macht man dadurch sichtbar, daß man eine kleine Menge desselben in eine Porcellanschale oder einen hohlen Porcellanscherben bringt, etwas Kalium hinzufügt, und die Flüssigkeit anzündet. Das Kalium schmilzt, und die Masse, die anfangs kohlig wird, geräth darauf plötzlich in's Glühen, wie ein Pyrophor. Der Rückstand, in Wasser gelöst und filtrirt, giebt auf Zusatz einer Säure viel Schwefelwasserstoff, und mit Barytsalzen einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

Indefs befreit man den Oxaläther von dieser fremdartigen Substanz, wenn man ihn, was auch die HH. Dumas und Boullay empfohlen haben, lange Zeit mit Bleiglätte kocht, und darauf destillirt.

Ich wollte mich überzeugen, ob sich nicht bei der Aetherbildung von Anfang an neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff bilde. Zu dem Ende fing ich das Destillat im Laufe der Destillation portionenweise auf, und überließ jede Portion einer freiwilligen Verdampfung in einer Trockenkammer; allein es zeigte sich keine Spur vom neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, und man fand ihn erst in den Portionen, die bei schon vorgerückter Destillation aufgefangen waren, als zugleich schweflige Säure zum Vorschein kam. Kleine Mengen dieser letz-

teren, die nicht mehr durch den Geruch zu spüren sind, lassen sich dadurch entdecken, dafs man das Destillat mit Wasser verdünnt und Barytwasser hinzusetzt, wodurch ein in Salpetersäure löslicher Niederschlag entsteht. Der saure schwefelsaure Kohlenwasserstoff wird, wie bekannt, dadurch nicht gefällt.

Man könnte glauben, dafs bei diesem Stadium der Operation die Temperatur noch nicht hoch genug gestiegen sey, um den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff zu verflüchtigen; als indefs eine gewisse Quantität desselben gleichzeitig mit dem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure in die Retorte eingelegt wurde, ging er von den ersten Momenten der Destillation an, unter sehr merkwürdigem Aufstossen, über.

Man hat den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff auch in den Rückständen von der, vor der Bildung der schwefligen Säure abgebrochenen, Aetherdestillation gesucht. Portionen dieses Rückstandes, die mit grofsen Mengen Aether geschüttelt wurden, hätten diesen den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, wenn sie ihn enthielten, abtreten müssen, weil letzterer in Aether sehr löslich ist; allein nach der Verdampfung dieses, von der sauren Masse leicht zu sondernden, Aethers blieb keine Spur von neutralem schwefelsaurem Kohlenwasserstoff zurück.

Aus dem Vorhergehenden sieht man, dafs die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol zu einer Verbindung der Schwefelsäure mit den Elementen des Aethers Anlaß giebt, einer Verbindung, die man bisher für Unterschwefelsäure ansah, die sich unter diesen Umständen gebildet und mit einer vegetabilischen Substanz vereinigt haben sollte. Dieser letzte Punkt hat, da man ihn für richtig hielt, als Grundlage zu einer, obgleich unvollständigen und wenig genügenden, Erklärung der Erscheinungen bei der Aetherbildung gedient. Seitdem man aber nicht mehr annehmen kann, dafs sich Unterschwefelsäure

erzeuge, kann man auch nicht länger diese Erklärung zulassen. Die genauere Beobachtung der Thatsachen hat zwar diesen Irrthum aufgedeckt, aber dennoch nicht geringere Schwierigkeiten für die klare Einsicht in den Gang der Aetherbildung zurückgelassen. Indefs werden wir versuchen, eine mit den Thatsachen vereinbare Theorie aufzustellen.

Es ist glaublich, dafs, wie es Fourcroy und Vauquelin gesagt haben, durch die Wirkung der Schwefelsäure Wasser aus den Elementen des Alkohols gebildet werde *), und daraus Aether entstehe, der sich mit der Schwefelsäure zur Bildung von saurem schwefelsaurem Aether (Schwefelweinsäure) verbindet **). Durch

*) Man hat den Einwurf gemacht, dafs die wassergierigsten Substanzen keinen Aether zu bilden vermögen. Allein die Wirkung der Schwefelsäure ist eine ganz andere, sie ist rein chemisch; denn es giebt nichts Schleunigeres als die Ausziehung der Elemente des Wassers durch Schwefelsäure aus einer vegetabilischen Substanz. Jedermann weifs, wie schnell ein Stück Holz bei Eintauchung in concentrirte Schwefelsäure verkohlt wird. Temperaturerhöhung schwächt die Verwandtschaft der zerfließlichen Salze zum Wasser, während die Schwefelsäure bei Erwärmung nur noch kräftiger auf die pflänzlichen Stoffe einwirkt.

**) Da der Aether hier die Verrichtung einer Base ausübt, so scheidet er nothwendig das Hydratwasser der Schwefelsäure aus; auch ist es nicht wahrscheinlich, wie ich früher geglaubt habe, dafs dem Alkohol die Elemente des Wassers ganz, bis zur Entstehung von Kohlenwasserstoff, entzogen werden, und letzterer sich mit dem Schwefelsäurehydrat verbinde; denn da dieser, zufolge der Analyse, sich zu 2 Atomen in der Verbindung (Schwefelweinsäure) befindet, so würden wir in dieser die Elemente des Wassers in gleichen Verhältnissen wie im Alkohol antreffen. Eben so wenig ist es wahrscheinlich, dafs sich neutraler wasserfreier schwefelsaurer Kohlenwasserstoff bilde, weil man in den ersten Zeiten der Operation nur eine saure Verbindung und Aether beim Sieden bekommt. In dieser sauren Verbindung hat man, so lange sich in derselben keine schweflige Säure zeigt, das schwefelsaure Doppelsalz von Aether und Kohlenwasserstoff vergeblich aufgesucht, welchen Körper man jedoch vom Anfange an wiederfin-

das Sieden zersetzt sich allmählig diese Verbindung; der Aether verflüchtigt sich, und die Schwefelsäure behält das Atom Wasser, welches dem Alkohol entzogen worden ist. Da die Schwefelsäure in beträchtlicher Menge zugegen ist, so können Theile für sich auf einander einwirken.

Da sich der Proceß der Aetherbildung also darauf beschränkt, daß dem Alkohol Wasser entzogen wird, so ist er sehr einfach; allein die nun erfolgende, von der Aetherbildung unabhängige, Reaction, welche zwischen den neuen Elementen eintritt, ist verwickelter.

Hinsichtlich der Bildung des Weinöls kann man nun annehmen, daß, bei einem gewissen Punkte der Operation, wenn der Alkohol verschwunden und das Wasser verflüchtigt ist, die Temperatur sich so erhöht habe, daß unter den Elementen der Schwefelweinsäure (des sauren schwefelsauren Aethers) eine gegenseitige Reaction eintrete, und daraus unter andern Kohlenwasserstoff hervorgehe *). Der nicht zersetzte saure schwefelsaure Aether bemächtigt sich alsdann einer Portion dieses freigewordenen Kohlenwasserstoffs, und sich mit ihr neutralisirend, verwandelt,

sobald man ein wenig desselben zugleich mit dem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol in die Retorte gebracht hat. Erst gegen das Ende der Operation erzeugt sich dieses schwefelsaure Doppelsalz von Aether und Kohlenwasserstoff, welches man für neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff halten könnte, welches aber, wenn es eine solche Zusammensetzung hätte, bei seiner Zersetzung, Schwefelsäure und bloß Kohlenwasserstoff geben müßte; während man, unter ganz gleichen Umständen, durch Sieden mit Wasser nach einander erst Weinöl (verdichteten Kohlenwasserstoff), dann Alkohol und hierauf nur reine Schwefelsäure erhält. Diefß scheint mir zu beweisen, daß der Kohlenwasserstoff in zweierlei Zuständen mit der Schwefelsäure verbunden ist.

*) Wir haben vorhin gesagt, daß die Bildung des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs nicht eher als mit dem Erscheinen der schwefligen Säure bemerkt wird; man weiß aber, daß die Entwicklung des Kohlenwasserstoffs gleichzeitig und selbst noch früher als die der schwefligen Säure eintritt.

delt er sich in neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, oder in das schwefelsaure Doppelsalz von Aether und Kohlenwasserstoff. Nach Hrn. Faraday's Versuchen und der HH. Dumas und Boullay's Meinung über das sehr grofse Sättigungsvermögen des Kohlenwasserstoffs kann man nicht verkennen, dafs dieser Umstand einer der günstigsten für die Wirksamkeit dieses Sättigungsvermögens ist.

Eine andere Annahme hinsichtlich der Reaction, von der eben die Rede war, und welche in einer gewissen Epoche der Operation recht sichtbar ist, wäre die, dafs der überschüssige Theil der Schwefelsäure, welcher den sauren schwefelsauren Aether constituirt, abgeschieden oder zerstört werde, und dafs dadurch der saure schwefelsaure Aether in neutralen übergehe, von dem ein Theil von der schwefligen Säure mit fortgerissen und bei der Destillation aufgefangen wird, während gleichzeitig ein anderer Theil sich durch die immer zunehmende Temperaturerhöhung zersetzt, und dabei, wie man allemal beobachtet, entstehen: schwellige Säure, Kohlenwasserstoff, Kohle und sehr wenig Kohlensäure, weil die Zersetzung der Schwefelsäure durch den Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs geschehen mufs. Am Ende der Destillation sieht man den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff in Gestalt kleiner Tröpfchen den Bauch der Retorte bekleiden, wieder zurückgleiten und sich verkohlen. Hr. Gay-Lussac hat geglaubt, dafs die Erzeugung des Weinöls und der schwefligen Säure das Resultat der Zersetzung der Schwefelweinsäure sey.

Nach der einen wie nach der andern Voraussetzung würden die Elemente des Kohlenwasserstoffs durch die Verbindungskraft condensirt. Diese Condensation behält der Kohlenwasserstoff selbst nach seiner Ausscheidung aus der Verbindung (nämlich dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff [*P.*]), und wir beobachten ihn unter der Gestalt von Weinöl, welches, wie wir gese-

hen haben, entweder, unter Wiedererzeugung des sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoffs, dem neutralen durch Wasser entzogen, oder in diesem, unter Bildung eines Doppelsalzes, durch eine andere Base ersetzt werden kann

Wie dem auch seyn mag, wir sehen deutlich, daß der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff durch Sieden mit Wasser in drei wohl unterschiedene Körper zerfällt, in *Schwefelsäure*, in *Alkohol* und in *verdichteten Kohlenwasserstoff* (Weinöl).

Wir sehen, daß die schwefelweinsauren Salze, bei ihrer Zersetzung durch Erhitzung, geben: schwellige Säure: Kohlenwasserstoff, einen Absatz von Kohle, *neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff*, mehr oder weniger Alkohol *), welcher oft einen Theil des letzteren gelöst enthält **), und schwefelsauren Kalk ***) mit einem Ueberschuß von Säure.

Da die schwefelweinsauren Salze sauren schwefelsauren Aether (Schwefelweinsäure) enthalten, so finden wir bei ihrer Zersetzung durch Hitze, dieselben Umstände, welche die Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure und Alkohol, am Ende der Operation, darbietet; letztere giebt schwefelsauren Kohlenwasserstoff und die übrigen Producte, welche wir so eben aufgezählt haben.

Da man den sauren schwefelsauren Aether für sich nicht ohne Wasser darstellen und nicht einmal ohne theilweise Zerstörung concentriren kann, so ist man der Hülfs-

*) Dieser Alkohol rührt ohne Zweifel von Wasser her, das dem schwefelweinsauren Salze nicht entzogen worden ist.

**) Die Hll. Dumas und Boullay (*Ann. de chim. et de phys.* T. XXXVI. p. 308., dies. Ann. Bd. 88, S. 105.), sagen vom schwefelweinsauren Baryt, daß er, wenn er bei 150 bis 160° C. im Vacuo getrocknet wird, ein fettes Ansehen erhalte, was auf die Abscheidung von Oel deute, welches bei noch höherer Temperatur sich entwickle, während das Salz teigig werde.

***) Wenn es nämlich schwefelweinsaurer Kalk war, der zersetzt wurde.

mittel zu einer etwaigen genaueren Einsicht in die Reihenfolge der bezeichneten Erscheinungen beraubt; denn es ist wahrscheinlich, daß, wenn man ihn ohne Wasser, nämlich ohne unverbundenes Wasser, erhalten könnte, in welchem Zustande er sich bei der Operation, wo er mit der Masse von Schwefelsäure in Berührung steht, befinden muß, man beim Sieden desselben, statt des Alkohols, welcher sich mittelst des zugesehenden Wassers wieder erzeugt *), Aether bekommen würde **). Diese Umwandlung des Aethers in Alkohol würde bestätigen, was die HH. Dumas und Boullay in dieser Beziehung gesagt haben.

Um indeß zu sehen, ob, zufolge der Versuche des Hrn. Lassaigne ***), die Salze, welche aus der Verbindung von Basen mit dem Rückstande der Destillation des Phosphor-Aethers entstehen, sich unter gleichen Umständen, wie die schwefelweinsäuren Salze verhalten, d. h. ob sie, bei fortgesetztem Sieden mit Wasser, Alkohol und saures phosphorsaures Salz geben würden, wie es der Analogie nach geschehen müßte, bereitete ich Phosphoräther. Indefs, obgleich ich ziemlich beträchtliche Mengen von Phosphorsäure anwandte, erhielt ich nur wenig Aether, und folglich konnte der Rückstand in der Retorte nur in einem schwachen Grade auf die Umstände gelangt seyn, die zu den mit ihm beabsichtigten Versuchen nöthig waren. Es wurde daher nur ein Theil dieses Rückstandes stark erhitzt, und die Producte aufgefangen. Er ver-

*) Die reichliche Bildung von schwefelweinsäuren Salzen, welche man bei Behandlung des reinen Aethers mit Schwefelsäure und Basen erhält, erlaubt nicht zu glauben, daß der Alkohol, der sich aus diesen Salzen darstellen läßt, in ihnen fertig gebildet vorhanden sey.

**) Hr. Hennell, wie man aus dessen Aufsätze im Bd. 90. S. 270. erschen kann, hat indeß schon, durch Destillation von Schwefelsäure mit schwefelweinsäurem Kalk, Aether bekommen, auch schon angedeutet, wie man Aether in Alkohol verwandeln könne. *P.*

***) *Annal. de chim. et de phys. T. XIII. p. 294.*

kohlte sich, und gab Kohlenwasserstoff, aber keinen Phosphorwasserstoff, welchen man doch erhalten haben müßte, wenn ein unterphosphorsaures (phosphorweinsaures) Salz in ein phosphorsaures Salz übergegangen wäre. In dem Recipienten fand sich Wasser, auf welchem eine geringe Menge eines leichten Oeles schwamm, welches im Aeufsern dem Weinöl ähnlich war, aber nicht den charakteristischen Geruch desselben besafs.

Der Aether enthielt weder Oel, noch neutralen phosphorsauen Kohlenwasserstoff, von dem man hätte voraussetzen können, dafs er, wie der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff bei der Aetherbildung, erzeugt worden wäre. Es ist wahrscheinlich, dafs der neutrale phosphorsaure Kohlenwasserstoff in der Retorte zurückblieb, und, wegen der Feuerbeständigkeit der zu ihm gehörigen Phosphorsäure, nicht bei der Destillation überging.

Da die Bildung des Aethers sichtlich ein Schritt zur Bildung des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs ist, so ist der Gedanke natürlich, dafs man diesen Körper rascher und in gröfserer Menge erhalte, wenn man Schwefelsäure geradezu auf Aether wirken lasse.

Ich machte Gemenge von Schwefelsäure und Aether in verschiedenen Verhältnissen. Bei gleichen Theilen erhielt ich sehr schnell, bei sehr geringer Erwärmung nach einigen Augenblicken, viel sauren schwefelsauren Aether, d. h. nach Sättigung viel schwefelweinsaures Salz. Bei der Destillation erzeugte sich neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff, aber nicht in gröfserer Menge, als beim Alkohol in den angegebenen Verhältnissen, und nur erst dann, als sich schweflige Säure und Kohlenwasserstoff entwickelten. Nachdem das Gemenge von Aether und Schwefelsäure geschüttelt worden war, theilte es sich in zwei Schichten, von der die untere, welche die Masse Schwefelsäure war, nach Absonderung fast die ganze Menge des sauren schwefelsauren Aethers enthielt, während sich in der oberen nur ungemein wenig befand.

Diese Thatsache läßt sich mit beiden Hypothesen, welche ich über die Bildung des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs aufgestellt habe, vereinbaren, sowohl mit der Annahme, daß der saure schwefelsaure Aether zersetzt werde, als mit der, daß sich derselbe durch den freiwerdenden Kohlenwasserstoff sättige.

Wir haben gesehen, daß wenn man das leichte Weinöl, welches sich vom neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff absondert, einige Zeit stehen läßt, sich darin eine geringe Menge einer krystallinischen Materie zeigt. Hr. Hennell hat zuerst von ihr gesprochen, allein sich nicht näher über sie ausgelassen, und weder die Umstände zu ihrer Gewinnung, noch die Mittel zu ihrer Abscheidung genau angegeben. Diese sehr sonderbare Substanz läßt sich folgendermaßen für sich darstellen.

Nachdem man neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff auf dem angezeigten Wege dargestellt und gereinigt hat, behandelt man ihn unter Erwärmung mit einer gewissen Menge Wasser in einem Ballon mit langem Halse, bis er am Boden, den er anfangs einnahm, verschwunden ist, und sich leichtes Weinöl auf der Oberfläche des Wassers zeigt, welches alsdann nur sauren schwefelsauren Aether, und bisweilen, wenn die Erwärmung nicht mächtig geleitet wurde, etwas Schwefelsäure enthält, was jedoch für den vorliegenden Zweck von keiner Bedeutung ist. Das Ganze schüttet man in eine Schale und stellt dieselbe an einen kühlen Ort; bei kaltem Wetter sieht man oft schon am andern Morgen, mitten im Weinöl, die Materie vollkommen krystallisirt in kleinen sich sehr symmetrisch durchkreuzenden Krystallen. Nach einigen Tagen, wenn die Krystalle wohl ausgebildet sind, bringt man das Ganze auf ein angefeuchtetes Filter, läßt den sauren schwefelsauren Aether durchlaufen, und gießt so lange Wasser auf das Filtrum, bis dessen Inhalt nicht mehr sauer ist. Alsdann bringt man den Trichter auf

einen Träger, so daß er mit der Spitze über eine Flasche zu stehen kommt; sobald das Filtrum trocken geworden ist, geht das Weinöl durch, und die Krystalle bleiben zurück.

Nun nimmt man die krystallinische Substanz mit Hülfe eines sehr dünnen und biegsamen Metallblättchens ab, und befreit sie von einigen Unreinigkeiten, welche sie enthält, durch Destillation in einem Glasrohre, welches die Stelle einer Retorte vertritt. Hierauf schmilzt man sie von Neuem, um sie in einer dünnen Schicht auf eine Glasscheibe auszugießen, wo man sie mehrere Tage lang, und so oft als es nicht mehr fleckig wird, zwischen Josephspapier auspreßt. Das Papier verschluckt das flüssige Oel, mit dem die starre Substanz durchzogen ist.

In diesem Zustande ist dieser Kohlenwasserstoff, denn andere Elemente, wie wir sehen werden, enthält die starre Materie nicht, sehr glänzend und in langen, durchsichtigen Prismen krystallisirt, die keinen Geschmack besitzen, zerreiblich sind, zwischen den Zähnen knirschen, und, besonders bei Erwärmung, einen eigenthümlichen aromatischen Geruch aushauchen, welcher dem des Weinöls sehr analog ist.

Er schmilzt bei 110° C., nach Art der fetten Körper, und ist im flüssigen Zustande gleichfalls durchsichtig. Bei 260° C. verflüchtigt er sich ohne Rückstand und unverändert. Er ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, und noch besser in Aether, und nimmt, bei Verdampfung dieser Lösungsmittel, wiederum seine schönen Krystallformen an. In der Rothglühhitze zersetzt er sich in Kohle und Kohlenwasserstoff. Sein specifisches Gewicht ist $\approx 0,980$.

Die Filter, welche zur Abscheidung der krystallisirten Materie von dem Weinöl gedient haben, sind mit dem letzteren durchzogen geblieben. Deshalb wäscht man sie mit einem Gemische von Alkohol und Aether aus,

filtrirt und verdampft dasselbe in einer Trockenkammer, worauf das Weinöl zurückbleibt.

Man sieht, das beste Mittel, um Weinöl zu erhalten, besteht darin, daß man den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff unter Erwärmung mit Wasser behandelt, und angegebenermaßen filtrirt.

Bevor ich das oben angezeigte Verfahren zur Reinigung des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs, nämlich die Waschung mit Wasser und die Trocknung im Vacuo, angewandt hatte, behandelte ich denselben mit einer Lösung von Kohlensäurem Kali. Hiedurch wurde er schnell und vollständig gebleicht, allein nach einer solchen Reinigung fand ich in ihm sehr merkliche Mengen des schwefelsauren Doppelsalzes von Kali und Kohlenwasserstoff (schwefelweinsäuren Kali's).

Da die physikalischen Eigenschaften des Weinöls (nämlich des schwefelsäurefreien [*P.*]) von Keinem vollständig angegeben, und einige derselben noch nicht beobachtet worden sind, so halte ich es nicht für unnöthig, sie hier aus einander zu setzen.

Es ist ein wenig gelb, wie das Olivenöl, hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher sich besonders bei Erhitzung oder beim Reiben zwischen den Fingern entwickelt. Ich fand seine Dichtigkeit = 0,921. Die HH. Dumas und Boullay haben sie auf 0,9174 geschätzt. Es siedet und destillirt bei 280° C., macht nach Art der fetten Oele Flecken auf Papier, und verdickt sich bei Erkältung, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren; bei -25° C. hat es die Consistenz eines starken Terpentins, bei -35 ist es starr. Wenn es vollkommen von Wasser befreit ist, leitet es die Elektrizität nicht, und dieß ist eines seiner merkwürdigsten Kennzeichen, in dem Grade, daß es als Typus der nichtleitenden, öligen Flüssigkeiten genommen werden kann. Ist es dagegen mit Wasser gemengt, so wird es leitend.

**Zerlegung des Weinöls und der sich von demselben
absondernden krystallinischen Substanz.**

Menge des bei jedem Versuche durch Kupferoxyd verbrannten Weinöls . . .	0,03	Grm.
Menge der Kohle, nach einem Mittel aus 6 Versuchen, bei denen die Extreme 0,834 und 0,860 waren,	0,8550	
Menge des Wassers, nach einem Mittel aus 6 Vers. = 1,198, also Wasserstoff . .	0,1330	
Menge des Wasserstoffs, durch Verbrennung von 0,05 Grm. Weinöl mit Sauerstoff, Mittel aus 2 übereinstimmenden Vers.	0,1390	

Zwei Versuche, die mit der krystallisirten Substanz angestellt wurden, gaben sehr nahe dieselben Resultate.

Man sieht, daß sowohl beim Weinöl als bei der krystallinischen Substanz, die sich von ihm absondert, Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse, wie beim Doppelt-Kohlenwasserstoff, stehen, daß nämlich ziemlich genau 6 Theile Kohlenstoff auf 1 Th. Wasserstoff kommen, weil man, der Rechnung nach, haben würde:

Kohle	0,8571
Wasserstoff	0,1429.

Ich habe diese Analyse vielmals wiederholt, weil die Resultate derselben sehr verschieden sind von denen, welche die HH. Dumas und Boullay erhielten *). Diese Chemiker haben gefunden, daß das Weinöl zusammengesetzt sey aus 88,37 Kohlengas und 11,63 Wasserstoff, oder aus 4 Vol. Kohlengas und 3 Vol. Wasserstoff, und sie leiten daraus eine Theorie ab, welche diese Zusammensetzung in ihren Augen unzweifelhaft macht.

Es fragt sich nun, was diesen Verbindungen die drei ganz verschiedenen Aggregatzustände ertheilt, obgleich sie alle ihre Elemente in denselben Verhältnissen enthalten.

*) *Annal. de chim. et de phys.* XXXVI. p. 300. (d. Ann. Bd. 88 S. 98.)

Um diese Frage aufzuhellen, müßte man die Dichte des Dampfes dieser Verbindungen bestimmen; ich habe auch, nach dem sinnreichen Verfahren des Hrn. Dumas, einige solche Versuche gemacht, allein ich hatte von der starren Substanz zu wenig für einen solchen Versuch, da derselbe schon etwas beträchtliche Mengen erfordert.

Was das Weinöl betrifft, so erlitt es beim Sieden eine Veränderung, und lieferte Resultate, die zu ungewiß waren, um erwähnt zu werden.

Kennte man das Gewicht des Dampfes dieser Verbindungen mit Genauigkeit, so würde man beurtheilen können, welche Verdichtung sie erlitten hätten, und man wäre im Stande ihre Zusammensetzung anzugeben, nicht durch die Ausdrücke Doppelt-Kohlenwasserstoff, Vierfach-Kohlenwasserstoff, sondern durch die Namen: zweiatomiger, vieratomiger u. s. w. Kohlenwasserstoff.

Analyse des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs.

Diese Substanz, welche wir als eine Verbindung von Schwefelsäure, Aether und Kohlenwasserstoff betrachten, wurde, unter den zur Vermeidung von Verflüchtungen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln, mit einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali zum Sieden gebracht, darauf zur Trockne verdampft und stark erhitzt. Der Rückstand, nach Auflösung mit Chlorbaryum und Salpetersäure behandelt, lieferte schwefelsauren Baryt, dessen Menge nach einem Mittel aus sechs Versuchen entsprach:

Schwefelsäure 0,5502.

Die Extreme waren 0,547 und 0,552, und die angewandte Menge der Substanz betrug jedesmal 5 Grm.

Acht Versuche, bei jedem 0,06 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben, während die Extreme 0,3231 und 0,3410 waren, im Mittel:

Kohlenstoff 0,3305.

Zwei übereinstimmende Versuche, bei jedem 0,1 Grm.

der Substanz, nach Prout's Verfahren, mit Sauerstoff behandelt, gaben im Mittel:

Wasserstoff 0,05498.

Die Wassermenge, welche bei der Analyse mittelst Kupferoxyd in sechs Versuchen, bei denen die Extreme von 0,550 bis 0,5691 gingen, erhalten wurde, betrug im Mittel: 0,5576.

Diese Wassermenge rührt theils von dem mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoff, theils von dem der Elemente des Aethers her.

Die Zusammensetzung des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs kann also folgendermaßen dargestellt werden:

2 At. Schwefelsäure	10	=0,55173
2 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff	3,500	=0,19310
1 At. Aether	4,625	=0,25528.

Oder:

	berechnet	gefunden	
Schwefelsäure	0,55173	0,5502	
Kohlenstoff	0,33103	0,3305	
Verbrannter Wasserstoff	0,05517	0,0549	0,4965 } Wasser
Präexistirendes Wasser	0,06207	0,0611	0,0611 } =0,5576
	<u>1,00000.</u>		

Das von Hrn. Prout vervollkommte Verfahren des Hrn. Saussure ist bei einer Analyse, wie wir so eben mit dem flüssigen und starren Kohlenwasserstoff vorgenommen haben, von einer vortheilhaften Anwendung.

Diese Methode besteht darin, daß man die zu analysirende Substanz zugleich mit einem Ueberschuß von Kupferoxyd und Sauerstoffgas in Berührung bringt. In Ermangelung des complicirten Apparats, den wir nicht zu unserer Verfügung hatten, haben wir einfach eine ziemlich lange Röhre von gewöhnlichem Durchmesser zu dieser Operation angewandt. Die gewogene und sorgfältig mit dem Kupferoxyd gemischte Substanz bringt man in die Mitte der Röhre, deren beide Enden dann mit Kupferoxyd locker gefüllt werden.

Man verschafft sich zwei Setzgläser mit Quecksilber gefüllt, zwei graduirte Glasglocken, und für jede ein Rohr mit verticalen parallelen Armen, und ordnet das Ganze auf eben die Art, wie es die HH. Gay-Lussac und Liebig bei ihrer Analyse des Knallsilbers angegeben haben *).

An jedes Ende der Röhre, welche das Gemenge enthält, befestigt man eine der Leitungsröhren der beiden Glocken, läßt darauf eine hinreichende Menge Sauerstoff hindurchstreichen; nachdem das Niveau des Quecksilbers in beiden Glasglocken aufgezeichnet ist, erhitzt man die horizontale Röhre, und zwar von den Enden an nach der Mitte zu. Nun drückt man die Glocke langsam hinab, um das darin enthaltene Sauerstoffgas durch die Röhre in die andere Glocke zu treiben; ein Gehülfe hebt die letztere in dem Maasse, als sie sich füllt, und drückt sie alsdann wieder hinab, um das Gas wieder auf die erste Seite zu bringen. Dieß Verfahren, durch welches man, wie es sich mit einer Blase thun liefse, eine Circulation des Sauerstoffs über dem Kupferoxyd beabsichtigt, wiederholt man vielfach, um dem Oxyde allen Sauerstoff, welchen er bei der Verbrennung der analysirten Substanz etwa abgegeben hat, wieder zu ersetzen. Nach dem Erkalten zeichnet man Druck und Temperatur auf, und bestimmt dann, unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln, welche Verringerung oder Vermehrung das Sauerstoffvolumen erlitten hat.

Der Gebrauch des Kupferoxyds, welcher immer sehr kitzlich ist, ist es noch mehr bei diesem Versuche; man muß sich versichert haben, daß es rein sey, und besonders, daß es kein metallisches Kupfer enthalte. Zuweilen geschieht es, daß dieses Oxyd beim Glühen, welches fast vor jedesmaliger Anwendung desselben unumgänglich ist,

*) *Annal. de chim. et de phys. T. XXV. p. 291.* (dies. Annalen Bd. 77. S. 94.).

ist, durch einige in den Tiegel gefallene Theilchen von vegetabilischen Substanzen zum Theil reducirt wird. Diese Reduction, welche für das gewöhnliche Verfahren von keinem Nachtheile ist, kann hier mehr oder weniger grobe Irrthümer herbeiführen. Man muß sich also versichern, daß das Kupferoxyd gehörig rein sey, und dieß geschieht dadurch, daß man, nach dem Glühen, eine kleine Portion der Masse mit Salpetersäure behandelt, deren Wirkung, im Falle der Reinheit, Null ist (d. h. das Kupferoxyd ohne Entwicklung von Salpetergas ruhig auflöst. *P.*)

Ogleich diese Arbeit manches zu wünschen übrig läßt, so bietet sie doch eine hinlängliche Anzahl von Thatsachen dar, um aus ihr die folgenden Schlüsse zu ziehen.

1. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol bildet sich nicht, wie man bisher geglaubt hat, eine Verbindung von Unterschwefelsäure und einem Pflanzenstoff (Schwefelweinsäure *).

2. Dagegen entsteht hiebei eine Verbindung von überschüssiger Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff und den Elementen des Wassers in den Verhältnissen, welche beim Aether vorkommen, oder saurer schwefelsaurer Aether **), welcher hernach beim Sieden den in ihm enthaltenen Aether abgiebt. Die Schwefelsäure hat also dem Alkohol ein Atom Wasser entzogen, und bis so weit stimmt dieß mit der Theorie von Fourcroy und Vauquelin.

*) D. h. die Schwefelweinsäure, welche bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol entsteht, ist keine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einem Pflanzenstoff. *P.*

**) D. h. die Schwefelweinsäure hat eine solche Zusammensetzung, daß sie sich als saurer schwefelsaurer Aether ($2\text{S} + 2\text{H}^2\text{C}^2 + \text{H}$) betrachten läßt. *P.*

3. Der saure schwefelsaure Aether verliert bei der Reaction, welche späterhin bei derselben Operation eintritt, den Theil der Schwefelsäure, durch den er ein saures Salz ist, oder vielmehr, er sättigt sich mit dem hiebei entstehenden Kohlenwasserstoff und bildet alsdann neutralen schwefelsauren Aether oder ein schwefelsaures Doppelsalz von Aether und Kohlenwasserstoff, von welchem ein Theil unverändert überdestillirt, ein anderer aber sich zersetzt, und zu allen den bekannten, alsdann auftretenden, Erscheinungen Veranlassung giebt.

4. Der neutrale schwefelsaure Aether *), welcher unter die wohl charakterisirten chemischen Verbindungen gestellt werden muß, und den Aethern der dritten Gattung beigezählt werden könnte, nimmt beim Austrocknen oder beim Verweilen im Vacuo eine schöne grüne Farbe an. Durch längere Berührung mit Wasser geht er, bei gewöhnlicher Temperatur, in doppelt-schwefelsauren Aether über, indem er diejenige Menge des Kohlenwasserstoffs abgiebt, durch welche er ein neutrales Salz oder ein Doppelsalz war. Dieser Kohlenwasserstoff hat während der Verbindung eine Verdichtung in seinen Elementen erlitten, und erhält sich auch nach der Abscheidung aus dieser Verbindung in diesem Zustande, indem er dabei flüssigen Kohlenwasserstoff (Weinöl) und starren krytallisirenden Kohlenwasserstoff bildet.

5. Der doppelt-schwefelsaure Aether (die Schwefelweinsäure) verwandelt sich beim Sieden mit Wasser, ohne irgend eine Gasentwicklung, in Schwefelsäure und Alkohol.

6. Die Verbindungen, welche der doppelt-schwe-

*) D. h. der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff, der, nach Hrn. Serullas Analyse, nach der Formel: $2\ddot{S} + 4H + C^2 + \ddot{H}$ zusammengesetzt ist, und, weil er Wasser oder die Elemente desselben enthält, von Hrn. S. für ein Doppelsalz von schwefelsauren Kohlenwasserstoff ($\ddot{S} + 2H + C^2$) und schwefelsaurem Aether ($\ddot{S} + 2H + C^2 + \ddot{H}$) angesehen wird.

felsaure Aether mit den Basen, die hier den Kohlenwasserstoff *) ersetzen, zu bilden im Stande ist, und welche man *schwefelweinsäure Salze* genannt hat, sind Doppelsalze **). Auch diese verwandeln sich durch Kochen mit Wasser in Alkohol und ein saures schwefelsaures Salz, und, wenn sie im Zustande der Trockenheit erhitzt werden, liefern sie schweflige Säure, Kohlenwasserstoff, *neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff*, eine je nach der Austrocknung mehr oder weniger beträchtliche Menge Alkohol, und, als Rückstand, Kohle und ein schwefelsaures Salz mit Ueberschuß an Säure.

7 Das Weinöl und die bei Ruhe sich aus demselben absetzende krystallinische Substanz bestehen, wie schon Hr. Hennell gesagt hat, aus Kohlenstoff und Wasserstoff, in denselben Verhältnissen wie der Doppelt-Kohlenwasserstoff.

*) Nämlich den Kohlenwasserstoff, welchen der saure schwefelsaure Aether aufzunehmen hätte, um in neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff überzugehen. P.

**) Ist, streng genommen, ein Doppelsalz die Verbindung einer Säure mit zwei verschiedenen Basen, die chemische Vereinigung zweier Neutralsalze, von denen jedes auch für sich bestehen kann; so besitzen die schwefelweinsäuren Salze nicht ganz den Charakter der Doppelsalze, weil wir bis jetzt den neutralen schwefelsauren Aether nicht haben für sich darstellen, d. h. den sauren schwefelsauren Aether nicht völlig mit Aether, sondern nur mit Kohlenwasserstoff haben sättigen können.

Nach dieser Betrachtung würde ich den sauren schwefelsauren Aether als eine besondere, sich ungetheilt mit den Basen verbindende, Säure betrachtet haben, für die man hätte den Namen *Schwefelweinsäure* behalten können, ohne damit die alte Bedeutung zu verknüpfen. Allein diese Hypothese würde mit dem, was man bei der Zersetzung des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff beobachtet, unvereinbar seyn, da derselbe anfangs Weinöl und darauf Alkohol abgibt, während er eine Quantität von Schwefelsäure zurückläßt, welche durch die beiden von ihr abgeschiedenen Körper vollständig neutralisirt war, und im Stande ist, zwei Portionen irgend einer andern Base zu sättigen.

8. Der Schwefeläther enthält, vom Beginn der Destillation an, doppelt-schwefelsauren Aether, und später eine mehr oder weniger beträchtliche Menge neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs, welche Producte man durch Verdampfung des Aethers schnell isolirt erhält.

9. Ein Mittel endlich, um neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, und folglich auch Weinöl zu erhalten, besteht darin, daß man schwefelweinsauren Kalk, als das wohlfeilste schwefelweinsaurer Salz, nach dem Trocknen in einer Retorte erhitzt, und das Product aufhängt.

III. *Platingewinnung am Ural.*

Die zunehmende Menge des in den Verkehr kommenden Platins ist von großem Interesse für alle chemischen Gewerbe. Nach officiellen Nachrichten, deren Mittheilung der Herausgeber der Annalen Hrn. A. v. Humboldt verdankt, betrug die Platin-Ausbeute am Ural im J. 1827 nur 25 Pud 30 Pfund russisch: im Jahre 1828 aber 92 Pud 17 Pfund. Die Goldausbeute am Ural 1824 stieg auf 286 Pud, ein Verhältniß zwischen dem gewonnenen Golde und Platin, welches sehr mit dem im platinhaltigen Goldsande von Choco contrastirt.