Behandelt man Katechusäure mit sehr schwachem Königswasser, so geht sie in ein rostgelbes Pulver über, dessen Eigenschaften ich zwar noch nicht kenne, das aber bestimmt ein von dem oben angeführten verschiedener Stoff ist. Wenn man ferner Katechusäure in so vielem Wasser auflöst, daß sich beim Erkalten nichts daraus absetzt, die Lösung mehre Wochen lang an der Luft stehen läßt, und sie endlich in der Wärme abdunstet, so trocknet sie zu einer rothen, zersprungenen, extractartigen Masse ein, welche sich mit Leichtigkeit in Wasser löst. Sie kann also nicht Rubinsäure seyn; allein ihre Eigenschaften und Zusammensetzung habe ich bisher noch nicht untersucht.

Da es immer Interesse hat, zu untersuchen, in wiefern organische Substanzen einen Zusammenhang in ihrer Zusammensetzung zeigen, so erlaube ich mir Folgendes hinzuzufügen. Es kann repräsentirt werden:

wasserfreie Katechusäure durch $5(C^3H^2) + 5O$

wasserfreie Japonsäure $4(C^3H^2) + 4O$

Metagallussäure (nach Pelouze) $2(C^3H^2) + 2O$.

Hieran schließt sich, was das erste

Glied betrifft, die Rubinsäure $6(C^3H^2) + 9O$

und, nach Liebig, die

Metamekonsäure $4(C^3H^2) + 10O$.

XVIII. *Ueber eine neue Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit der wasserfreien schweflichten Säure; von Heinrich Rose.*

Durch Behandlung der wasserfreien Schwefelsäure mit gasförmiger trockner schweflichter Säure erhielt ich eine dünnflüssige Flüssigkeit, welche äußerst stark nach schwef-

lichter Säure roch, und sich beim Zutritt der Luft unter starkem Rauche gänzlich verflüchtigte.

Diese Flüssigkeit ist eine Verbindung von Schwefelsäure und schweflichter Säure in einem bestimmten Verhältnisse, beide im wasserfreien Zustande. Die Bereitung derselben gelingt nur unter gewissen Vorsichtsmafsregeln; es ist besonders jede Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden, denn sonst zersetzt sich die Verbindung, wenn sie sich schon gebildet hat, äufserst leicht, und ist eine Spur Feuchtigkeit vor ihrer Entstehung in einem der beiden Bestandtheile enthalten, so wird dieselbe ganz und gar verhindert.

Ich habe deshalb das Gas der schweflichten Säure zuerst in eine erkältete Vorlage geleitet, und dann durch eine, wenigstens 4 Fufs lange Röhre, welche mit frisch geglühtem Chlorcalcium angefüllt war. Aus dieser strömte es sehr langsam in ein Glas, welches die wasserfreie Schwefelsäure enthielt, und das durch einen Kork verschlossen war, durch welchen die Röhre gebracht wurde, die das Gas der schweflichten Säure hinzuleitete. Das Glas wurde nur bis ungefähr zum Frostpunkt des Wassers und nicht stärker erkältet, damit die entstehende Verbindung nicht freie condensirte schweflichte Säure enthalten konnte. Hatte sich eine gewisse Menge der Flüssigkeit gebildet, so wurde sie sogleich von der festen überschüssigen Schwefelsäure in ein kleines Glas abgegossen, und sogleich zur Untersuchung angewandt.

Die Röhre mit Chlorcalcium konnte nur zu einer Bereitung angewandt werden; das Salz mußte, wenn es wieder gebraucht werden sollte, von Neuem geglüht werden. Hatte sich eine gewisse Menge der Verbindung, ungefähr einige Grammen, gebildet, so hörte die Bildung einer ferneren Menge aus dem Grunde ganz auf, weil das Chlorcalcium in der Röhre die schweflichte Säure nicht mehr so wie im Anfange der Operation vollkommen trocknete.

Die erhaltene Flüssigkeit raucht außerordentlich stark in Berührung mit Luft, und riecht dabei sehr stark nach schweflichter Säure. Ich habe sie immer von bräunlicher Farbe erhalten: doch ist diese der Verbindung nicht wesentlich, sondern sie ist farblos, und die Färbung rührt vom Korke her, mit welchem bei der Bereitung das Glas mit der Schwefelsäure verschlossen ist. Die Flüssigkeit ist so flüchtig, daß sie in Berührung mit Luft sehr bald sich verflüchtigt, und dabei nur manchmal eine höchst geringe Menge wässriger Schwefelsäure zurückläßt. Diese große Flüchtigkeit, so wie die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung, verhinderte auch ganz und gar, daß man sie, wie andere, minder flüchtige und zersetzbare Flüssigkeiten, in eine kleine Glaskugel mit langem Halse und ausgezogener Spitze auf die Weise bringen kann, daß man die Kugel erwärmt und die Spitze in die Flüssigkeit taucht. Nach gänzlicher Erkaltung der Kugel steigt die Verbindung nicht in dieselbe, weniger weil ihr eigener Dampf das Hineintreten verhindert, als vorzüglich wohl, weil sie im verdünnten Raume der Kugel sich zersetzt und schweflichtsaures Gas entwickelt hat. Diefes ist auch die Ursache, weshalb es nicht möglich ist, das specifische Gewicht des Dampfes dieser Verbindung zu bestimmen.

Wird eine auch nur sehr geringe Menge Wasser mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht, so entsteht sogleich ein starkes Aufbrausen und Entweichung von schweflichter Säure. Die Verbindung wird durch geringe Menge von Wasser ganz zersetzt. Schon wenn man sie in ein Glas bringt, das nur so wenig feucht ist, daß man keinen Hauch an den Wänden desselben bemerkt, so geschieht schon ein leichtes Brausen und eine Zersetzung; diefs ist der Grund, weshalb bei der Bereitung jede Spur von Feuchtigkeit auf's Sorgfältigste vermieden werden muß, weil durch diese die Entstehung derselben ganz verhindert wird. Setzt man viel Wasser hinzu, so entsteht ein

starkes Kochen durch die plötzliche Entwicklung von schweflichter Säure.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in die Flüssigkeit, so erhält man eine Mischung von wasserfreiem schwefelsauren und schweflichtsaurem Ammoniak. Das erhaltene Product ist von gelblicher Farbe und löst sich im Wasser auf; die Auflösung, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, entwickelt schweflichte Säure, giebt aber keinen Niederschlag von Schwefel, welcher erst erfolgt, wenn die Flüssigkeit gekocht wird. Mit salpetersaurer Silberoxydauflösung erfolgt darin eine Fällung, die erst weiß ist, dann gelb, braun, und endlich, besonders schnell durch's Kochen, schwarz wird. Es sind dies die Eigenschaften einer Verbindung von trockner schweflichter Säure und Ammoniak, die ich früher beschrieben hatte ¹). Mit einer Auflösung von Chlorstrontium erfolgt ein Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde, erzeugt durch die Schwefelsäure, welche die Auflösung des wasserfreien schweflichtsauren Ammoniaks durch die Einwirkung des Chlorstrontiums bildet; wird dieser Niederschlag abfiltrirt, so erfolgt in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Kochen von Neuem ein Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde, was eine Eigenschaft der Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks ist ²).

Bei der Analyse dieser Verbindung gelang es mir nur die Menge der Schwefelsäure genau zu bestimmen, nicht aber die der schweflichten Säure, obgleich ich dies auf mehrere Weisen versuchte.

Eine gewogene Menge der Verbindung, in einer sehr kleinen Flasche mit Glasstöpsel abgewogen, wurde durch rauchende Salpetersäure auf die Art oxydirt, daß bei der heftigen Einwirkung kein Verlust entstehen konnte. Die Salpetersäure befand sich in einer geräumigen Flasche, die

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 235.

2) Ebendaselbst, XXXII S. 81.

die durch einen eingeriebenen Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden konnte. In diese wurde die kleine Flasche ohne Stöpsel mit der gewogenen Verbindung, an einem Platindrabt befestigt, schnell gebracht, doch so, daß nicht die Flüssigkeiten selbst, sondern nur ihre Dämpfe auf einander wirken konnten, und darauf die große Flasche sogleich verschlossen. Nach einiger Zeit schüttelte ich diese behutsam, doch so, daß nur etwas von der Verbindung in der kleinen Flasche aus derselben herausfließen und sich mit der Salpetersäure mengen konnte, wobei immer eine sehr starke Einwirkung, doch nie eine Feuererscheinung entstand. Es bildete sich, wenn umgekehrt etwas Salpetersäure in die kleine Flasche durch's Umschütteln kam, ein krystallinischer Anflug, den ich nicht näher untersucht habe, der aber vielleicht von der nämlichen Beschaffenheit seyn kann, wie der, welcher sich oft bei Bereitung des englischen Vitriolöls erzeugt, und aus Schwefelsäure und salpetrichter Säure und etwas Wasser besteht. — Nachdem die Mengung der Substanz und der Salpetersäure vollständig geschehen war, wurde dieselbe mit Wasser verdünnt, und mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt.

Aus der Menge der Schwefelsäure, welche in der gefundenen schwefelsauren Baryterde enthalten war, konnte ich leicht das relative Verhältniß der Schwefelsäure und der schweflichten Säure in der Verbindung berechnen, denn was erstere mehr an Gewicht betrug als letztere konnte nur in Sauerstoff bestehen, den die Verbindung aufgenommen hatte. Aber bei zwei Versuchen, welche mit gleicher Genauigkeit angestellt waren, erhielt ich in der schwefelsauren Baryterde weniger Schwefelsäure, als ich an Gewicht von der Verbindung genommen hatte; ein Beweis, daß offenbar nur ein Theil der schweflichten Säure durch die Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt worden war.

Im ersten Versuche gaben 2,237 Grm. der Verbindung
Poggendorff's Annal. Bd. XXXIX.

dung 5,633 Grm. schwefelsaurer Baryterde, die 1,936 Grm. Schwefelsäure enthalten, was 82,08 Proc. von der angewandten Verbindung beträgt.

Im zweiten Versuche erhielt ich durch 1,250 Grm. der Verbindung von einer anderen Bereitung 3,443 Grm. schwefelsaurer Baryterde, in welcher sich 1,1834 Grm. Schwefelsäure befinden, entsprechend 94,67 Proc. von der angewandten Verbindung.

Die so sehr geringe Uebereinstimmung zeigt deutlich, daß sie nur durch die Methode herrührt, und daß die in der Verbindung nur lose gebundene schweflichte Säure durch rauchende Salpetersäure lange nicht vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wird. Vielleicht wäre es durch eine mehr wasserhaltige Salpetersäure bewirkt worden, weil diese bei der Bereitung des englischen Vitriolöls die schweflichte Säure in Schwefelsäure umwandeln kann; doch zu einer quantitativen Untersuchung schien auch sie mir nicht passend. — Uebrigens roch die mit Wasser verdünnte, durch Salpetersäure oxydirte Verbindung nicht nach schweflichter Säure.

Daß die Salpetersäure die schweflichte Säure in der Verbindung nicht vollständig oxydirt, zeigte sich durch den Erfolg eines dritten Versuchs, bei welchem ich die mit rauchender Salpetersäure oxydirte Verbindung mit einer gewogenen Menge frisch ausgeglühten Bleioxyds vermischte, das Ganze zur Trockniß abdampfte und die trockne Masse glühte. Ich erhielt aus 1,613 Grm. der Verbindung, mit rauchender Salpetersäure behandelt und mit 10,739 Grm. Bleioxyd gemischt, eine geglühte Masse, an Gewicht 12,238 Grm., die 1,499 Grm. Schwefelsäure, also 92,93 Proc. der Verbindung entsprechend, enthielt.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß der Verlust nicht füglich durch Bildung von Unterschweifelsäure herühren kann.

Noch weit ungenauer waren die Resultate von Ver-

suchen, bei welchen ich die schweflichte Säure in der Verbindung durch eine Goldauflösung zu oxydiren suchte.

Ich wandte dazu eine mit Vorsicht bereitete Auflösung vom Doppelsalze von Chlornatrium und Goldchlorid an. Die Verbindung wurde mit ihr auf ähnliche Weise in Berührung gebracht, wie bei den früheren Versuchen die Salpetersäure mit derselben. Die Mengung wurde ungefähr 24 Stunden beim Ausschluss der Luft einer mässigen Wärme ausgesetzt. Zwei mit gleicher Sorgsamkeit angestellte Versuche gaben aber so widersprechende Resultate, dass es mir unmöglich wird, die grosse Verschiedenheit derselben zu erklären. Denn aus 1,259 Grm. der Verbindung erhielt ich bei dem einen Versuche nur 0,058 Grm. metallisches Gold, während ich in einem zweiten Versuche aus einer weit geringeren Menge der Verbindung, aus 0,667 Grm. mehr Gold, nämlich 0,196 Grm., bekam.

Die Bestimmungen der Schwefelsäure in der Verbindung gaben weit übereinstimmendere Resultate; ich musste mich mit ihnen begnügen, und die Menge der schweflichten Säure aus dem Verlust berechnen. Die Bestimmung geschah auf die Weise, dass eine Quantität der Verbindung, in einem kleinen Fläschchen mit Glasstöpsel abgewogen, in eine grössere Flasche, welche ebenfalls mit einem Glasstöpsel verschlossen werden konnte, gebracht wurde. Diese enthielt eine Auflösung von Chlorbaryum, zu welcher freie Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden war. Unmittelbar nach Hineinbringung der kleineren Flasche wurde die grosse verschlossen, und durch Umschütteln bewirkt, dass der nur lose aufgesetzte Stöpsel der kleinen Flasche von derselben abging, und sich die Verbindung mit der Chlorbaryumauflösung mischen konnte, wobei eine sehr heftige, aber nie gefahrbringende Einwirkung erfolgte. Nachdem die schwefelsaure Baryterde sich gesetzt hatte, wurde sie beim Aus-

schluss der Luft schnell filtrirt und ibrem Gewichte nach bestimmt. Ein Zusatz von Salzsäure zur Chlorbaryumauflösung war durchaus nothwendig, weil sonst die schwefelsaure Baryterde sich nicht gut filtriren liefs, sondern milchicht durch's Filtrum ging.

Ich habe vier verschiedene Quantitäten von vier verschiedenen Bereitungen auf diese Weise analysirt, und Resultate erhalten, welche zwar bei weitem weniger übereinstimmen, als die von minder leicht zersetzbaren Substanzen, die mir indessen, da die Verbindung, wegen ihrer grossen Zersetzbarkeit und Flüchtigkeit, weder von überschüssiger schweflichter Säure noch von überschüssiger Schwefelsäure gereinigt werden konnte, übereinstimmender erschienen, als ich sie erwarten konnte. Die Substanz enthielt mehr Schwefelsäure, wenn sie nicht unmittelbar nach der Bereitung analysirt wurde, und sich aus ihr etwas schweflichte Säure entbunden hatte; mehr Schwefelsäure hingegen, wenn diefs der Fall war, und sie daher etwas überschüssige freie schweflichte Säure enthalten konnte.

Die Resultate dieser vier Versuche, genau geordnet, je nachdem die Verbindung von älterer oder neuerer Bereitung war, waren folgende:

	Gewicht der Verbindung	Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde.	Procente der darin enthaltenen Schwefelsäure.
I.	0,529 Grm.	1,122 Grm.	72,90 Proc.
II.	0,955 -	1,945 -	70,00 -
III.	1,274 -	2,554 -	68,91 -
IV.	2,550 -	5,021 -	67,68 -

Die Verbindung enthält hiernach nicht, wie ich vor der Untersuchung vermuthete, schweflichte Säure und Schwefelsäure in dem Verhältnisse, wie man es in der wasserfreien Unterschwefelsäure annehmen kann ($\ddot{S} + \ddot{S}$), sondern 2 Atome Schwefelsäure gegen 1 Atom schwef-

lichte Säure ($2\ddot{\text{S}}+\ddot{\text{S}}$), welche der Berechnung nach im Hundert zusammengesetzt ist aus:

Schwefelsäure	71,42
Schweflichter Säure	28,58
	<hr/>
	100,00.

Da die schweflichte Säure die minder starke Säure in der Verbindung ist, also wie der basische Bestandtheil betrachtet werden kann, so ist nach dieser Ansicht die Verbindung wie ein neutrales schwefelsaures Salz zusammengesetzt, in welchem die Schwefelsäure drei Mal so viel Sauerstoff enthält als die Base.

XIX. *Ueber einige Verbindungen einer neuen Säure, bestehend aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff; von Hrn. J. Pelouze ¹).*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LX p. 151.*)

H., Davy hat die wichtige Beobachtung gemacht, daß das Salpetergas (Stickstoffoxyd) von einem Gemenge von Kali oder Natron und einem schwefligsauren Alkali absorbirt wird, und daß daraus eine eigenthümliche Substanz entspringt, deren Hauptkennzeichen darin besteht, bei Berührung mit Säuren Stickstoffoxydul zu entwickeln ²). Davy hielt die Gegenwart des freien Kalis oder Natrons für nothwendig zur Absorption des Stickstoffoxyds durch die schwefligsauren Salze, und da er überdißs bemerkte, daß diese neuen Verbindungen durch Säuren nicht Stickstoffoxyd, sondern Stickstoffoxydul entweichen ließen, so

1) Eine vorläufige Notiz von dieser Arbeit findet sich schon *Annalen*, Bd. XXXV S. 528. P.

2) *Revue britannique*, 1802. — Berzelius, *Traité*, T. II p. 50.