

4) Die Beschaffenheit der Hagelkörner, welche bei diesem Gewitter fielen, scheint die Ansicht zu bestätigen, daß die Hagelkörner als Graupeln oder kleine Schneekugeln entstehen, und durch öfteres Eintauchen in eine dichte Wolke ihre Größe annehmen. Das Spiel der Einwirkung der beiden elektrischen Wolkenschichten auf die gebildeten Hagelkörner wird durch einen Blitz unterbrochen, und es erfolgt das Herabfallen der Körner, welches durch heftige Luftströmung, die ebenfalls aus dem Gewitter entsteht, mehr oder minder heftig geschieht.

Dies der Gegenstand meiner gegenwärtigen Mittheilung; möge es vielen Naturforschern, doch unter weniger beschwerenden Umständen, als es bei mir der Fall war, glücken, recht ausführliche Beobachtungen über Hagelwetter anstellen zu können, damit wir über das Wesen derselben recht klare Aufschlüsse erhalten!

---

XI. *Ueber die Weinschwefelsäure, ihren Einfluß auf die Aetherbildung, und über zwei neue Säuren ähnlicher Zusammensetzung;*  
*von G. Magnus.*

---

Seitdem man überhaupt angefangen sich wissenschaftlich mit der Chemie zu beschäftigen, sind zu allen Zeiten ausgezeichnete Männer bemüht gewesen, die Entstehung des Aethers aus dem Alkohol zu erklären. Allein noch immer ist man nicht im Stande Rechenschaft von allen bei dieser Entstehung beobachteten Vorgängen zu geben, und sogar die Hauptfrage für die Aetherbildung: ob der Aether nämlich durch eine einfache Wasserentziehung aus dem Alkohol entstehe, oder ob die Mitwirkung der sogenannten Weinschwefelsäure zu seiner Bildung unerläßlich sey, ist noch immer nicht genügend beantwortet.

Die folgenden Versuche sind zwar keinesweges in der Absicht angestellt, diese Frage zu entscheiden, der Zweck derselben war vielmehr, die Producte zu untersuchen, welche durch die Einwirkung der wassersfreien Schwefelsäure auf Aether und Alkohol erzeugt werden; indessen, da sie sich auch über die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure verbreiten, liefern sie vielleicht einiges Material, um beurtheilen zu können, ob diese Säure bei der Erzeugung des Aethers mitwirke oder nicht.

Hr. Hennell, der zuerst gezeigt, daß die Weinschwefelsäure, nicht, wie man bis dahin geglaubt, aus Unterschwefelsäure, verbunden mit einem organischen Körper, bestehe, sondern daß dieselbe Schwefelsäure, ölbildendes Gas (*Aetherin* \*) und Wasser enthalte, ist auch zugleich bemüht gewesen zu beweisen, daß der Aether nicht aus Schwefelsäure und Alkohol unmittelbar hervorgehe, sondern daß durch die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander Weinschwefelsäure erzeugt werde, die, durch Kochen wieder zerlegt, in Aether und Schwefelsäure zerfalle.

Diese Annahme, die Hr. Hennell durch vielfache Versuche zu bestätigen gesucht hat, gewann noch mehr Eingang durch eine vortreffliche Untersuchung des Herrn Serullas, bei welcher dieser fand, daß die Weinschwefelsäure Schwefelsäure, Kohlenwasserstoff und Wasser in solchen Verhältnissen enthalte, daß man sie als bestehend aus 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure, verbunden mit 1 Atom Aether, betrachten müsse. Diese Zusammensetzung der Säure veranlaßte Hr. Serullas anzunehmen, daß der Aether erzeugt werde, indem die Schwefelsäure dem Alkohol Wasser entziehe, und der da-

\*) Den Namen Aetherin hat Hr. Berzelius für den im Alkohol und Aether enthaltenen Kohlenwasserstoff  $C^4H^8$  vorgeschlagen, der nach ihm mit dem gewöhnlichen ölbildenden Gase  $CH^2$  polymerisch wäre (vergl. d. Annal. Bd. XXVI S. 484 und 320).

dadurch entstandene Aether sich mit einer anderen Quantität Schwefelsäure verbinde, die dann beim Kochen wieder in Aether und Schwefelsäure zerfalle.

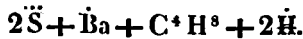
Man begreift nicht recht die Rolle, welche nach dieser Annahme die Weinschwefelsäure bei der Aetherbildung spielt. Dieselbe müßte die Eigenschaft haben, sich bei derselben Temperatur aus Aether und Schwefelsäure zu bilden, bei der sie sich in diese Stoffe zerlegt. Und das Zusammengesetzte in dieser Annahme mag es wohl vorzüglich gewesen seyn, was die HH. Liebig und Wöhler bewog, die Analyse der Weinschwefelsäure zu wiederholen \*).

Sie wandten hiezu den weinschwefelsauren Baryt an, und fanden, daß dieses Salz sich unter keinerlei Umständen von einem möglichen Gehalt an Krystallwasser befreien lasse, denn schon bei einer Temperatur von 20° wurden die Krystalle weiß und undurchsichtig, und hinterließen beim Wiederauflösen in Wasser schwefelsauren Baryt. Da ihnen auch die Anwendung der Luftpumpe, mit Wärme unterstützt, kein besseres Resultat gab, so schlossen sie, daß dieses Salz kein Krystallwasser enthalte, und daß alles darin vorhandene Wasser zur Zusammensetzung desselben gehöre. Sie untersuchten deshalb das Salz, ohne ihm zuvor Wasser zu entziehen, so trocken als es an der Luft werden konnte; und bekamen dabei folgende Zusammensetzung für dasselbe:

Schwefelsaurer Baryt	54,986
Schwefelsäure	19,720
Kohlenwasserstoff	14,390
Wasser	9,100
Dem Salze anhängendes Wasser	1,260
Verlust	0,644
	<hr/>
	100,000

in Folge deren sie annehmen, das Salz bestehe aus:

\*) Diese Annalen, Bd. XXII S. 487.



Sie liefen es aber dahingestellt, ob man die Säure betrachten wolle als bestehend aus 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure, verbunden mit Alkohol, oder aus 2 At. wasserhaltiger Schwefelsäure, verbunden mit Kohlenwasserstoff (Aetherin).

Berechnet man aber nach der gegebenen Formel die Zusammensetzung des Salzes, so erhält man ganz andere als die von HH. L. und W. gefundenen Resultate, nämlich 57,407 Procent schwefelsauren Baryt, 19,732 Proc. Schwefelsäure, 14,004 Proc. Kohlenwasserstoff und 8,857 Proc. Wasser.

Nimmt man jedoch in den untersuchten Krystallen statt 2 At. Wasser 3 At. an, und berechnet hiernach ihre Zusammensetzung, so wird die Uebereinstimmung der Rechnung mit dem von HH. L. und W. gefundenen Resultat so groß, als man sie nur erwarten kann; man erhält dann nämlich:

Schwefelsauren Baryt	54,973 = $\ddot{S}\ddot{B}a$
Schwefelsäure	18,895 = $\ddot{S}$
Kohlenwasserstoff	13,410 = $C^4H^8$
Wasser	12,722 = $3\dot{H}$
	100,000.

Eine Wiederholung der Analyse dieses Salzes bestätigte diese Zusammensetzung desselben vollkommen. Allein nun entstand die Frage, ob dieses dritte Atom Wasser gleichfalls zur Zusammensetzung des Salzes gehört, oder ob dieses vielleicht als Krystallwasser zu betrachten sey. Diese Untersuchung schien mir um so größeres Interesse zu verdienen, als alle früheren Untersuchungen des weinschwefelsauren Baryts, im Widerspruche mit HH. L. und W., fast alles in dem Salze enthaltene Wasser als Krystallwasser betrachten \*).

\*) Die HH. Dumas und Boullay haben sogar 20 Proc. Kry-

Um daher die Menge des Krystallwassers zu bestimmen, wurden einige sehr große und vollkommen durchsichtige Krystalle von weinschwefelsaurem Baryt zerkleinert, und so trocken als möglich in einem kleinen Kolben mit sehr dünnem und langem Halse, dessen Gewicht zuvor bestimmt war, gewogen. Darauf wurde dieser Kolben in einem Bade aus Wasser und Alkohol einer unveränderlichen Temperatur von 50° R. ausgesetzt. Sobald der Kolben diese Temperatur erreicht hatte, zeigte sich etwas Wasser in dem Halse desselben. Dieses wurde fortgeschafft, indem man mittelst einer eingebrachten Glasröhre die Luft aus dem Kolben vorsichtig mit dem Munde aussog. So oft sich wieder Wasser zeigte, wurde es auf diese Weise entfernt, bis, was bei einem gewissen Punkte plötzlich eintrat, beim Ausziehen der Luft deutlich der Geschmack von Alkohol-Dämpfen wahrgenommen ward \*). Nun wurde der Kolben aus dem Bade genommen, und, nachdem er erkaltet war, wieder gewogen.

3,261 Grammen weinschwefelsaurer Baryt waren angewendet worden, und diese hatten 3,68 Proc. ihres Gewichts verloren; hierauf in Wasser aufgelöst, hinterließen sie aber schwefelsauren Baryt, wiewohl in geringer Menge. Bei Wiederholung des Versuchs hatte das Salz bis zu dem Augenblick, wo es Alkohol entwickelte, 3,84 Procent verloren, und verhielt sich beim Auflösen wie das frühere. Als aber demselben weniger als 3 Procent Wasser entzogen wurden, konnte die Entwicklung von Alkohol noch nicht beobachtet werden; das Salz hatte aber auch noch keine Zersetzung erlitten, denn es löste sich vollkommen in Wasser auf.

stallwasser in diesem Salze gefunden! (*Annal. de ch. et de phys. T. XXXVI p. 301.*) (Diese Annalen, Bd. XII S. 99.)

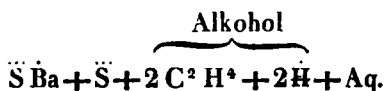
\*) Mit dieser Erscheinung mag der bedeutende Gewichtsverlust zum Theil zusammenhängen, den die HH. Dumas und Boullay beobachteten, als sie dieses Salz einer Temperatur von 160° C. im luftleeren Raume aussetzten (vergl. a. a. O.).

Hieraus geht hervor, daß ein Theil von dem Wasser, welches das Salz enthält, sich von ihm trennen läßt, ohne die Zusammensetzung desselben zu ändern, daß dieser also als Krystallisationswasser betrachtet werden muß. Man sieht zugleich, daß die Menge dieses Wassers ein Drittel der ganzen Wassermenge beträgt, welche das Salz enthält, nämlich 4,214 Proc.; denn wenn es bei den angeführten Versuchen nicht möglich gewesen, diese ganze Wassermenge dem Salze zu entziehen, und dasselbe sich schon bei einem Verlust von 3,6 Proc. zu zersetzen anfangen, so beruht dieß ohne Zweifel darauf, daß man nicht im Stande ist, die ganze Menge des Salzes gleichförmig zu erhitzen, wodurch an den Wänden des Gefäßes einzelne Theile schon vollständig entwässert seyn können, und sich schon zu zersetzen beginnen, während andere im Inneren der Masse noch Wasser zurückhalten. Die beiden übrigen Drittheile des Wassers scheinen jedoch zur Zusammensetzung des Salzes zu gehören, und die HH. Liebig und Wöhler bezweifeln daher sehr mit Unrecht diese von ihnen selbst gefundene Thatsache in einer späteren Notiz über die Naphthalinsäure \*). Denn daß der naphthalinschwefelsaure Baryt aus schwefelsaurem Baryt und wasserfreier Schwefelsäure, verbunden mit Naphthalin, besteht, wie schon Hr. Faraday und neuerlich auch die HH. Liebig und Wöhler gefunden haben, möchte, wegen der Abwesenheit von Wasser, wohl nicht zu der Annahme berechtigen, daß auch die weinschwefelsauren Salze wasserfrei seyen, und die Weinschwefelsäure aus wasserfreier Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff bestehe.

Es geht daraus nur hervor, daß die wasserfreie Schwefelsäure sich mit gewissen wasserfreien organischen Stoffen verbindet, nicht aber, daß diese letzteren immer wasserfrei seyn müssen, und sie sich nicht auch mit wasserhaltigen verbinden könne. Die Analogie erlaubt hier nur

\*) Diese Annalen, Bd. XXIV S. 170.

zu schliessen, dafs die Schwefelsäure sich auch in ihrem wasserfreien Zustande mit organischen Körpern verbinden könne, und gestattet somit auch für die Weinschwefelsäure anzunehmen, dafs die beiden zu ihrer Zusammensetzung gehörenden Atome Wasser nicht mit der Schwefelsäure, sondern mit dem Kohlenwasserstoff verbunden sind, dafs also der weinschwefelsaure Baryt als bestehend aus 1 Atom schwefelsauren Baryt, 1 Atom wasserfreier Schwefelsäure, 1 At. Alkohol und 1 At. Krystallwasser zu betrachten sey, entsprechend der Formel:



In welcher H das zur Zusammensetzung des Salzes gehörende Wasser und Aq das Krystallwasser bezeichnet.

Wiewohl die analytische Untersuchung dieses Salzes seine Zusammensetzung unbezweifelt zu erkennen giebt, so gewinnt dieselbe noch neue Bestätigung, wenn man die Umstände näher betrachtet, unter denen sich die Weinschwefelsäure bildet. Ich habe mich überzeugt, dafs diese Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur entsteht, wenn englische Schwefelsäure und Alkohol auf einander einwirken, und zwar in der grössten Menge, wenn absoluter Alkohol angewendet wird, dafs hingegen wasserfreie Schwefelsäure weder mit absolutem Alkohol noch mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur Weinschwefelsäure erzeugt, sondern dafs bei der gegenseitigen Einwirkung dieser Stoffe eine andere neue Säure entsteht, die ich sogleich näher beschreiben werde. Allein man erhält, was nicht zu übersehen ist, neben dieser neuen Säure, wie auch neben der Weinschwefelsäure, jedesmal eine entsprechende Menge wasserhaltender Schwefelsäure. Aus englischer Schwefelsäure und Aether erzeugt sich nur bei höherer Temperatur Weinschwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt zwar das englische Vitriolöl

den Aether sehr schnell und in großer Menge, und die daraus entstandene Flüssigkeit zeigt durchaus keinen Geruch; setzt man aber Wasser vorsichtig hinzu, so entweicht der Aether wieder, und die zurückbleibende Schwefelsäure liefert nicht die geringste Menge eines auflöslichen Kalk- oder Barytsalzes.

Da man bei der Bildung der Weinschwefelsäure aus englischer Schwefelsäure und absolutem Alkohol jedesmal, selbst wenn der absolute Alkohol in noch so großem Uebermaasse zugesetzt wird, immer eine entsprechende Menge wasserhaltiger Schwefelsäure erhält, so brachte ich, um die relativen Mengen, in denen sich diese Säuren bilden, zu ermitteln, Schwefelsäure von 1,83 specifischem Gewicht, und absoluten Alkohol, von beiden gleiche Theile, unter die Glocke der Luftpumpe. Nach einiger Zeit war aller Alkohol von der Schwefelsäure absorbirt. Die dadurch entstandene Flüssigkeit entwickelte bei ihrer Verdünnung mit Wasser fast gar keine Wärme. Es wurde ihr eine gewogene Menge reinen kohlen-sauren Baryts zugesetzt, die mehr als hinreichend war, um sie zu sättigen. Der dadurch erhaltene Niederschlag von schwefelsaurem und überschüssig zugesetztem kohlen-sauren Baryt wurde abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und gewogen; darauf wurde durch Chlorwasserstoffsäure der kohlen-saure Baryt aufgelöst, der zurückbleibende schwefelsaure Baryt wieder sorgfältig ausgewaschen und gewogen. Der Gewichtsverlust zeigte die Menge des kohlen-sauren Baryts an, der überschüssig zugefügt worden. Diese Menge, abgezogen von der angewandten Menge, gab die Quantität von kohlen-sauren Baryt, die zur Sättigung der Flüssigkeit nothwendig gewesen war; durch den erhaltenen schwefelsauren Baryt kannte man die Menge Baryt, welche durch die Schwefelsäure gesättigt worden, der Rest war folglich durch die gebildete Weinschwefelsäure neutralisirt.

Zwei Portionen der durch die Absorption von ab-



soluitem Alkohol durch englische Schwefelsäure von 1,83 specifischem Gewicht entstandenen Flüssigkeit wurden respective

No. 1.	No. 2.
mit 22,884 Grm.	32,061 Grm.

kohlensaurem Baryt gemengt.

Der Niederschlag, der dadurch entstand, betrug:

No. 1.	No. 2.
19,791 Grm.	25,669 Grm.

Dieser enthielt:

No. 1.	No. 2.
schwefels. Baryt 14,152 Grm.	24,818 Grm.
kohlens. Baryt 5,639 -	0,551 -

Es waren also im Ganzen verwendet an kohlensaurem Baryt:

No. 1.	No. 2.
22,884 — 5,639	31,061 — 0,551
= 17,245 Grm.	= 31,210 Grm.

Der schwefelsaure Baryt, den diese geliefert, entspricht

No. 1.	No. 2.
11,926 Grm.	20,972 Grm.

kohlensaurem Baryt, der Rest:

No. 1.	No. 2.
17,245 — 11,926	31,210 — 20,972
= 5,319 Grm.	= 10,238 Grm.

hatte sich mit der Weinschwefelsäure verbunden. Dieser beträgt, wie man leicht sieht, ein Drittel des angewandten kohlensauren Baryts, die anderen zwei Drittel waren also durch die Schwefelsäure neutralisirt. Da aber die Sättigungscapacität der Weinschwefelsäure nur halb so groß ist, als die der Schwefelsäure, so ist die Hälfte der angewandten Schwefelsäure in Weinschwefelsäure verwandelt worden.

Es hat folglich die eine Hälfte der Schwefelsäure ihr Wasser an die andere Hälfte abgegeben, und sich statt dessen mit Alkohol verbunden; woraus sich ergibt, daß die Schwefelsäure, die gleichzeitig mit der Weinschwefelsäure  $2\ddot{S} + C^4H^8 + 2\ddot{H}$  entsteht, 2 At. Wasser enthalten muß  $2(\ddot{S} + 2\ddot{H})$ .

Bestände die Weinschwefelsäure aus Aether und wasserfreier Schwefelsäure  $2\ddot{S} + C^4H^8 + \ddot{H}$ , was übrigens schon hinreichend widerlegt ist; so müßte die gleichzeitig entstandene wasserhaltende Schwefelsäure nicht nur das Wasser der gleichen Menge Schwefelsäure, die sich mit dem Aether verbunden hat, aufgenommen haben, sondern sie müßte auch, um diesen zu bilden, dem Alkohol ein Atom Wasser entzogen haben, und enthielte 5 Atome Wasser auf 2 At. Schwefelsäure ( $2\ddot{S} + 5\ddot{H}$ ). Ein Verhältniß, das so unwahrscheinlich ist, daß daraus allein schon das Unstatthafte dieser Zusammensetzung sich ergeben würde.

Da selbst bei Anwendung von einem sehr großen Ueberschuß von Alkohol sich doch nur immer die Hälfte der Schwefelsäure mit diesem verbindet, während sie ihr Wasser an die andere Hälfte abgibt; so folgt, daß die Schwefelsäure, wenn sie doppelt so viel Wasser enthält, als die englische Schwefelsäure keine Wirkung mehr bei gewöhnlicher Temperatur auf den Alkohol ausübt.

Aus den angeführten Thatsachen geht ferner ohne allen Zweifel hervor, daß die Weinschwefelsäure eine Verbindung sey aus wasserfreier Schwefelsäure mit absolutem Alkohol. Und der Versuch des Hrn. Hennel, der aus weinschwefelsaurem Kali, dem er Vitriolöl zusetzte, bei höherer Temperatur Aether erhalten hat, bildet hiergegen durchaus keinen Einwand, da dieser Aether ohne Zweifel dadurch entstanden ist, daß das Kalisalz bei seiner Zerlegung Alkohol gebildet hat, der durch die Schwefelsäure in Aether verwandelt wurde.

Wenn diese Säure aber wirklich aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol besteht, so enthält sie in ihrem concentrirtesten Zustande nicht Wasser genug, um Aether bilden zu können, sie bedarf noch der Gegenwart von Wasser, um alle wasserfreie Schwefelsäure, die sie enthält, in wasserhaltige zu verwandeln. Zwar kann man hiergegen einwenden, daß alle bisher angestellten Untersuchungen sich nur auf die Weinschwefelsäure, wie sie in ihren Salzen enthalten ist, beziehen, daß es indess möglich sey, daß diese Säure nicht ohne Basis existiren könnte, und daß sie die Eigenschaft vieler anderen Säuren besäße, wenn sie keine Basis vorfindet, sich mit einer entsprechenden Menge Wasser als Basis zu verbinden. Alsdann wäre nämlich die Zusammensetzung der isolirten Säure  $2\ddot{S} + C^4H^8 + 3H$ , und die bei ihrer Bildung entstandene Schwefelsäure würde  $2\ddot{S} + 3H$  geworden seyn.

In diesem Falle enthielte freilich die Säure eine hinreichende Menge Wasser, um sich in Aether und wasserhaltige Schwefelsäure zerlegen zu können; allein die Beobachtung des Hrn. Vogel, daß die Säure bei ihrer Concentrirung mittelst Schwefelsäure unter der Luftpumpe schweflichte Säure entwickelt, scheint die angenommene Zusammensetzung derselben in ihrem isolirten Zustande zu widerlegen.

Gesetzt aber auch, der Wassergehalt der Säure reichte hin, um wasserhaltige Schwefelsäure und Aether zu erzeugen, so würde, da dieselbe aus Schwefelsäure und Alkohol besteht, ihre Zerlegung in Aether gerade eben so auf einer durch die Schwefelsäure erfolgte Wasseranziehung beruhen, wie diese schon die Hypothese von Fourcroy und Vauquelin bei der unmittelbaren Erzeugung des Aethers voraussetzt.

Daß jedesmal, wenn Aether mittelst Schwefelsäure erzeugt wird, auch Weinschwefelsäure entstehe, ergiebt sich daraus, daß die für die Bildung dieser Säure nöthi-

gen Substanzen bei der Erzeugung des Aethers stets gegenwärtig sind. Allein jeder Hypothese, welche die Entstehung des Aethers aus dieser Säure annimmt, steht besonders das entgegen, dafs man bis jetzt noch niemals auf eine unbezweifelte Art Aether aus dieser Säure erzeugt hat; auferdem aber würde dieselbe immer nur auf der von Fourcroy und Vauquelin gegebenen Hypothese beruhen, und diese nur noch verwickelter machen.

Ich habe mich bemüht, dem Alkohol das Wasser zu entziehen und ihn bei gewöhnlicher Temperatur in Aether umzuwandeln. Ich habe zu dem Ende vorzüglich wasserfreie Schwefelsäure angewendet; allein alle damit angestellte Versuche haben keinen Aether erzeugt.

Die Wasserentziehung des Alkohols scheint bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich zu seyn. Alle äthererzeugende Mittel, wie Schwefel-, Phosphor- und Arseniksäure, und selbst Fluorbor, wirken erst bei höherer Temperatur. Es scheint daher, dafs bei erhöhter Temperatur die Verwandtschaft des Kohlenwasserstoffs (Aetherin) für das Wasser sich ändere, und dafs sich Alkohol auf eine ähnliche Weise in Aether verwandele, wie Cyansäure aus Cyanursäure \*) hervorgeht. Vergebens habe ich jedoch gesucht, durch blofse Temperaturerhöhung, wie bei diesen Säuren, Aether aus Alkohol zu erzeugen. Absoluter Alkohol, in einem zugeschmolzenen kleinen Kolben einer Temperatur von 200° R. ausgesetzt, bleibt unverändert; auch durch die Gegenwart von geschmolzenem Chlorcalcium wird bei dieser Temperatur kein Aether erzeugt.

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure  
auf Alkohol und Aether.

Die grofse Verwandtschaft der wasserfreien Schwefelsäure zum Wasser liefs mich vermuthen, dafs die Einwirkung dieser Säure auf Alkohol und Aether einigen

\*) Vergl. diese Annalen, Bd. XX S. 369.

Aufschluss über die Aetherbildung verbreiten könnte. Ich leitete deshalb wasserfreie Schwefelsäure in absoluten Alkohol, es entwickelte sich, sobald die Temperatur zunahm, schweflichte Säure und der Geruch nach Weinöl; erhielt ich aber die Temperatur niedrig und leitete die Operation langsam, so wurde alle Schwefelsäure vom Alkohol aufgenommen, und es entstand eine ölartige gelbliche Flüssigkeit, ohne dass sich irgend eine Gasart entwickelte. Hat man zu wenig Alkohol angewendet, so bilden sich Krystalle von wasserfreier Schwefelsäure, die sich unter der erwähnten öligen Flüssigkeit lange unverändert erhalten, durch Zusatz von mehr Alkohol werden sie jedoch aufgelöst. Ist der absolute Alkohol in hinreichender Menge zugesetzt worden, so vermischt sich die entstandene Flüssigkeit ohne merkliche Erwärmung mit Wasser. Durch Zusatz von Baryt erhält man alsdann einen bedeutenden Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, und zugleich ein auflösliches Barytsalz, das sich sehr leicht zersetzt und nur unter der Luftpumpe abgedampft werden kann. Dasselbe enthält Schwefelsäure, ist aber kein weinschwefelsaurer Baryt; denn dieser ist in Alkohol löslich, krystallisirt und entwickelt bei höherer Temperatur schweflichte Säure und Weinöl. Das neue Salz hingegen ist in Alkohol unlöslich, ist auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen, liefert bei höherer Temperatur kein Weinöl, sondern sehr viel Schwefelsäure und einen eigenthümlichen empyreumatischen Geruch.

Dieses Salz mehrere Tage unter der Luftpumpe getrocknet, hinterließ beim Glühen in einem Porcellantiegel in drei Versuchen:

61,480 Proc.

61,122 Proc., im Mittel 61,333 Proc.

61,398 Proc.

schwefelsauren Baryt.

Sowohl mit Salpetersäure gekocht, als auch mit einem Gemenge aus chlorsaurem und kohlensaurem Kali

geschmolzen, und dann mit chlorwasserstoffsauerm Baryt versetzt, lieferte das Salz die doppelte Menge schwefelsauren Baryt. Es enthält folglich, wie der weinschwefelsaure Baryt, doppelt so viel Schwefelsäure als der Baryt zu seiner Sättigung bedarf.

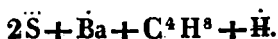
Mit Kupferoxyd nach der von Liebig angegebenen Methode verbrannt, lieferte das Salz in drei Versuchen:

Kohlensäure oder Kohlenstoff		
40,030 Proc.	11,068 Proc.	
43,526 -	12,032 -	
40,560 -	11,215 -	
	<hr/>	
im Mittel	11,438	
und Wasser	22,949 Proc.	
	22,180 -	
	21,517 -	
	<hr/>	
im Mittel	22,215.	

Da durch die wasserfreie Schwefelsäure und den absoluten Alkohol, aufser dieser neuen Verbindung, nur Schwefelsäure erzeugt wird, ohne dafs sich irgend eine Gasart entwickelte, oder ein oxydirter Körper entstanden wäre, so mufs der Kohlenstoff in derselben mit eben so viel Wasserstoff verbunden seyn als im Alkohol. Hiernach berechnet, erhält man für die Zusammensetzung des Salzes:

Schwefelsäure	42,162 Proc.
Baryt	40,252 -
Kohlenstoff	11,438 -
Wasserstoff	1,869 -
Wasser	5,381 -
	<hr/>
	101,102

woraus sich ergibt, dafs das Salz besteht aus:



Denn berechnet man die einzelnen Bestandtheile nach dieser Formel, so erhält man:

Schwefelsäure	41,292	Proc.
Baryt	39,421	-
Kohlenstoff	12,596	-
Wasserstoff	2,057	-
Wasser	4,634	-
	<hr/>	
	100,000.	

Dem zufolge würde die Säure als bestehend aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether betrachtet werden können.

Da immer gleichzeitig mit dieser neuen Säure eine entsprechende Menge wasserhaltende Schwefelsäure entsteht, so habe ich mich auf eine ähnliche Weise wie bei der Weinschwefelsäure bemüht, mittelst kohlensaurem Baryt das Verhältniß zu ermitteln, in dem beide Säuren sich bilden. Mehrere Versuche haben gezeigt, dafs, während 3 Theile Schwefelsäure sich mit dem Kohlenwasserstoff (Aetherin) und der Hälfte des Wassers vom Alkohol verbinden, nimmt ein Theil Schwefelsäure diese andere Hälfte des Wassers auf, und bildet also  $\ddot{S} + 1\frac{1}{2}H$ , während bei der Entstehung der Weinschwefelsäure, wie oben gezeigt ist, sich  $\ddot{S} + 2H$  erzeugt.

Leitet man wasserfreie Schwefelsäure, statt in absoluten Alkohol, in Aether, so erhält man eine ähnliche gelbe Flüssigkeit, wie beim Alkohol. Dieselbe läßt sich in jedem Verhältnisse mit Aether mischen, Wasser scheidet jedoch den überschüssig zugesetzten Aether wieder aus, und sondert gleichzeitig schwefelsäurehaltendes Weinöl ab, das sich aus absolutem Alkohol und wasserfreier Schwefelsäure nicht bildet. Die wäfsrige Flüssigkeit liefert, mit Baryt behandelt, schwefelsauren Baryt und dasselbe auflösliche Barytsalz, welches bei Anwendung von absolutem Alkohol erhalten worden. Die Identität dieser Salze wurde durch die Verbrennung mit Kupferoxyd bestätigt.

Wegen der Gegenwart des Weinöls war es, bei der leichten Zersetzbarkeit desselben, nicht möglich, die relativen Mengen des gebildeten Salzes und der entstandenen wasserhaltigen Schwefelsäure zu bestimmen. Es bildet sich dieselbe aber jedesmal, und darauf beruht die gleichzeitige Entstehung des Weinöls. Es tritt nämlich ein Theil des Aethers sein Wasser an die Schwefelsäure ab, wodurch eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit weniger Wasser zurückbleibt, die mit einem anderen Theil der wasserfreien Schwefelsäure neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff (schweres Weinöl) bildet, während der andere Theil des Aethers sich gleichzeitig mit wasserfreier Schwefelsäure zu jener von der Weinschwefelsäure verschiedenen Säure verbindet.

Das Barytsalz dieser Säure zersetzt sich äußerst leicht und sondert schwefelsauren Baryt ab, vorzüglich, wenn es erwärmt wird. Noch leichter erfolgt die Zersetzung der von der Basis getrennten Säure. Kocht man diese, und sättigt sie darauf wieder mit Baryt, so erhält man neben vielem schwefelsauren Baryt ein auflösliches schwefelsäurehaltendes Barytsalz, das krystallisirt, und sich wesentlich sowohl vom weinschwefelsauren Baryt unterscheidet, als auch von dem eben beschriebenen neuen Barytsalze, durch dessen Zersetzung es gebildet worden. Es ist in Alkohol schwerlöslich, jedoch leichter als das erste Salz, so dafs, wenn die Zersetzung des ersteren nicht vollständig erfolgt ist, und man ein Gemenge von beiden Salzen hat, die Trennung derselben durch eine grofse Menge von sehr starkem Alkohol bewirkt werden kann.

Aus der alkoholischen Auflösung, wie aus der wäßrigen, krystallisirt das Salz sehr leicht. Es kann, was wohl sehr wenige Verbindungen der Art vertragen, bis 200° C. erwärmt werden, ohne sich zu zersetzen, ohne Wasser oder sonst etwas Wägbares abzugeben; es enthält folglich kein Krystallwasser. Noch stärker erwärmt,



bläht es sich auf, steigt dabei auf eine sonderbare Weise in die Höhe, schwärzt sich, und entwickelt eine Flüssigkeit, die bis jetzt nicht weiter untersucht ist, und einen eigenthümlichen sehr durchdringenden Geruch, der dem, des von Zeise beschriebenen Xanthogenöls nicht ganz unähnlich ist.

Diefs Salz hat die merkwürdige Eigenschaft, dafs es, gemengt mit chloresaurem Kali oder mit Salpeter, sobald es erwärmt wird, verpufft und gewaltsam aus dem Tiegel herausgeworfen wird. Selbst ein sehr grosfer Zusatz von kohlensaurem Natron ändert den Erfolg nicht; es war deshalb nicht möglich, die Menge der Schwefelsäure, welche das Salz enthält, mit vollständiger Genauigkeit zu bestimmen. Am besten gelang dies noch, als ein Gemenge desselben fein zerrieben, mit seinem dreifachen Gewichte Salpeter und eben so viel kohlensaurem Natron, in kleinen Gaben in einen erwärmten Platintiegel vorsichtig gebracht und der Deckel nach jedem Einschütten sogleich aufgelegt wurde.

Durch blofses Glühen läfst sich der zurückbleibende schwefelsaure Baryt dieses Salzes nicht bestimmen, denn dasselbe bläht sich so stark auf, dafs es gewifs sein 100faches Volumen einnimmt, und eine sehr geringe Menge aus einem sehr geräumigen Tiegel nicht selten hinaussteigt. Die zurückbleibende poröse schwarze Masse hindert dann den Zutritt der Luft zu der ihr beigemengten Kohle in solchem Maasse, dafs eine vollkommene Verbrennung der letzteren unmöglich wird.

Durch Salpetersäure kann man zwar den Gehalt an schwefelsaurem Baryt bestimmen, allein die Zersetzung durch diese Säure, selbst wenn sie rauchend ist, erfolgt so langsam, dafs die Verflüchtigung von ein wenig Schwefelsäure nicht zu vermeiden ist, selbst wenn die Zersetzung in einem Kolben mit sehr langem Halse vorgenommen wird. Ein Zusatz von salpetersaurem Baryt zu der angewandten Salpetersäure, um alle Schwefelsäure

sogleich an Baryt zu binden, lieferte kein günstigeres Resultat. Vielfach wiederholte Versuche haben jedoch gezeigt, dafs das Salz doppelt so viel Schwefelsäure enthält, als zur Sättigung des in ihm enthaltenen Baryts nothwendig ist; und mit rauchender Salpetersäure zersetzt, hinterliefs dasselbe in zwei Versuchen:

60,433 Proc.

60,480 -

im Mittel 60,456 Proc. schwefels. Baryt.

Mit Kupferoxyd auf die oben angeführte Art verbrannt, erhielt ich in drei Versuchen

Kohlensäure.

Wasser.

47,041 Proc.

23,077 Proc.

45,577 -

24,005 -

44,094 -

23,783 -

im Mittel 45,570 im Mittel 23,621.

Diese 45,570 Proc. Kohlensäure entsprechen 12,830 Kohlenstoff, wonach das Salz besteht aus:

Schwefelsäure 41,558 = 2 S

Baryt 39,677 = Ba

Kohlenstoff 12,830 = 4 C

Wasserstoff 2,097 = 8 H

Wasser 4,742 = 1 H

100,904.

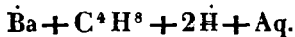
Es hat also dieselbe Zusammensetzung als das zuvor beschriebene Barytsalz, durch dessen Zersetzung es entstanden ist, und ist daher *isomerisch* mit demselben. Da sich aber bei der Zersetzung des ersteren Schwefelsäure abscheidet, so muß sich auch gleichzeitig Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar in dem Verhältnisse, wie sie im Aether enthalten sind, absondern.

dern. Hiervon können die beiden letzteren Wasser bilden, dessen Absonderung man nicht beobachten kann, weil die Zersetzung der Säure in ihrem verdünnten wasserhaltigen Zustande vorgenommen wird. Allein auch den ausgeschiedenen Kohlenstoff und Wasserstoff habe ich bis jetzt noch nicht auffinden können; denn es entwickelt sich bei dieser Zersetzung der Säure durchaus keine Gasart, und ich konnte weder die Bildung von Aether, noch von Alkohol, noch von einem Oele beobachten. Wahrscheinlich liegt dieß daran, daß die bis jetzt zur Zersetzung angewandten Quantitäten nur sehr gering waren. Eine Wiederholung derselben in größerem Maassstabe wird ohne Zweifel zeigen, welche Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff hierbei entsteht. Ich hoffe diese in einer Fortsetzung dieser Arbeit zugleich mit der näheren Beschreibung der beiden neuen Säuren in ihrem isolirten Zustande, und der übrigen Salze, die sie bilden, mittheilen zu können.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, so weit sie bis jetzt gediehen ist, wären folgende:

Es giebt drei Verbindungen von Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff (Aetherin), die Säuren sind.

Die eine dieser Säuren, die Weinschwefelsäure, besteht aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol. Ihr Barytsalz enthält ein Atom Krystallwasser:



Es entwickelt in seinem trockenen Zustande, bei niedriger Temperatur zersetzt, Alkohol und keinen Aether.

Diese Säure entsteht, wie bekannt, durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Alkohol, oder auf Aether bei höherer Temperatur; bei gewöhnlicher Temperatur aber absorbirt die Schwefelsäure zwar den

\*) In wie weit Hr. Sertürner bei seiner Beschreibung der Schwefelweinsäure drei solche Säuren kannte, wird Jeder leicht beurtheilen, der Hrn. Sertürner's Bekanntmachung, so wie die übrigen Arbeiten kennt, welche diese zur Folge gehabt hat.

Aether sowohl als den Alkohol, allein nur mit dem letzteren bildet sie Weinschwefelsäure; der Aether hingegen wird durch Wasser wieder vollständig von ihr getrennt.

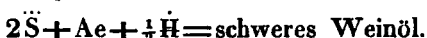
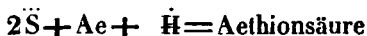
Bei der Absorption von absolutem Alkohol verbindet sich die Hälfte der Schwefelsäure mit diesem zu Weinschwefelsäure, und gibt ihr Wasser an die andere Hälfte ab, welche  $\ddot{S} + 2\dot{H}$  wird.

Die beiden neuen Verbindungen der Schwefelsäure und des Kohlenwasserstoffs (Aetherin) sind so zusammengesetzt, daß man sie betrachten kann als bestehend aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether. Sie sind *isomerisch*. Die eine derselben wird erhalten, wenn wasserfreie Schwefelsäure auf absoluten Alkohol oder Aether bei niedriger Temperatur einwirkt. Die andere entsteht durch die Zersetzung der ersten. Bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf absoluten Alkohol entzieht 1 Theil Schwefelsäure dem Alkohol die Hälfte seines Wassers, und bildet  $\ddot{S} + 1\frac{1}{2}\dot{H}$ , während 3 Theile Schwefelsäure sich mit dem zurückbleibenden Aether zu  $3\ddot{S} + 1\frac{1}{2}[\text{C}^4\text{H}^8 + \dot{H}]$  verbinden.

Man könnte diese Säure wegen ihrer Zusammensetzung *Aetherschwefelsäure* nennen, und für die aus ihrer Zerlegung entstandene Säure von gleicher Zusammensetzung den Namen *Isoätherschwefelsäure* oder *Isätherschwefelsäure* (von *ἴσος* gleich) bilden. Besser aber wäre es vielleicht, statt der langen mißstönenden Namen in diesen Zusammensetzungen für Schwefel den griechischen Namen *θειον* zu wählen, und dann analog mit dem ursprünglich von Herrn S e r t ü r n e r für die Weinschwefelsäure gegebenen Namen *Oinothionsäure*, die Namen Aetherthionsäure oder *Aethionsäure* und *Isaethionsäure* zu bilden. Die Weinschwefelsäure würde dann in Folge ihrer Zusammensetzung statt *Oinothionsäure* besser *Alkohollthionsäure*, oder zusammengezogen *Althionsäure*, kürzer *Althionsäure* heißen \*).

\*) Diese Namen würden auch passender für die französische und lateinische Nomenclatur beibehalten werden können.

Die bis jetzt bekannten Verbindungen von Aetherin und Schwefelsäure wären dann folgende:



Ein flüchtiger Blick auf die Zusammensetzung dieser Verbindungen zeigt, daß die bisher mehrfach verbreitete Ansicht, die weinschwefelsauren Salze, wie z. B. den weinschwefelsauren Baryt, als bestehend aus schwefelsaurem Baryt, verbunden mit schwefelsaurem Kohlenwasserstoff (Aetherin), zu betrachten, nunmehr unstatthaft wird, da wir mehrere Verbindungen der Art kennen, deren Zusammensetzung nur in dem Wassergehalte von einander abweicht. Wollte man diese Ansicht, daß Aetherin die Stelle des Ammoniaks vertreten könne, wie dieß die HH. Dumas und Boullay behaupten, noch ferner durchführen, so müßte man annehmen, daß es nicht Aetherin sey, welches diese Eigenschaft besäße, sondern die Verbindung des Aetherin mit Wasser, und man müßte zugleich annehmen, daß diese verschiedenen Verbindungen des Aetherins mit Wasser sich zu einander verhalten, wie die verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalls, in denen nämlich das Aetherin als Radical die Stelle des Metalls einnimmt, sich aber nicht, wie dieses, mit Sauerstoff, sondern statt dessen mit Wasser verbindet.

Wenn man aber auch Alkohol und Aether als Verbindungen von Aetherin mit Wasser ansehen kann, und wenn sich auch noch öfter in der organischen Natur ein und dasselbe Radical (sey es, daß dieß aus zwei oder aus mehreren einfachen Stoffen besteht) verbunden mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen, zur Bestätigung dieser Ansicht, finden sollte, woran ich nicht zweifle; so wird man dennoch schwerlich deshalb weder den Al-

kohol, noch den Aether in ihren Verbindungen mit Schwefelsäure als basische Körper betrachten können. Denn die charakteristische Eigenschaft eines basischen Körpers ist die, daß er sich durch andere stärkere Basen von der mit ihm verbundenen Säure trennen lasse. Aber Alkohol und Aether lassen sich aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure weder durch die stärksten Alkalien ausscheiden, noch ist es mir gelungen, den Alkohol durch Aether, oder den Aether durch Alkohol von der Schwefelsäure zu trennen \*).

---

## XII. Ueber die Darstellung des Kreasot's;

---

In dem »Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien; im September 1832, vom Freiherrn v. Jacquin und J. S. Littrow,« wird S. 86 hinsichtlich der Darstellung des vom Dr. Reichenbach entdeckten Kreasot's, dessen Eigenschaften bereits in den Annalen, Bd. XXV S. 631, mitgetheilt wurden, folgende Auskunft gegeben.

Das Kreasot findet sich zunächst im Holzessig und im Theere. Das der Wiener Versammlung vorgelegte war auf folgende Weise dargestellt worden. Roher Holzessig aus Buchenholz wurde ensig erhitzt, und darin unter beständigem Unrühren so viel verwittertes Glaubersalz aufgelöst, als er aufzunehmen vermochte. Er trübte sich dabei stark, klärte sich aber bei Ruhe schnell, und schied etwa fünf vom Hundert brauner öligiger Flüssigkeit oben auf, die man noch heiß abzuschöpfen sich beeilen mußte. Bei der Erkaltung krystallisirte aus diesem Oele viel Glaubersalz aus, von welchem Reichenbach es

\*) Dieser Eigenschaft wegen ließen sich der Alkohol und Aether in ihren Verbindungen mit der Schwefelsäure wohl nicht ganz mit Unrecht dem Silberoxyd in der Knallsäure an die Seite stellen.