

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Doppelkohlenwasserstoff;

neue isomerische Verbindung der Aetherschwefelsäure

von *V. Regnault*.

(Von dem Verfasser mitgetheilt.)

Wenn man in eine U förmig gebogene Röhre Doppelkohlenwasserstoff und wasserfreie Schwefelsäure zusammenleitet, so findet unter grosser Temperaturerhöhung eine Verbindung statt, und es wird eine weisse krystalinische Materie gebildet, die als strahliger Ueberzug die Wände des Glases bekleidet. Wenn diese Reaction in ihrer ganzen Genauigkeit stattfinden soll, so muss man ein vollkommen gereinigtes Kohlenwasserstoffgas dazu verwenden, und da bekanntlich dieses Gas aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Weingeist dargestellt, immer eine bedeutende Menge von Aether- und Alkoholdampf mit sich führt, so muss es von beiden gereinigt werden. Zu diesem Ende liess ich das Gas zuerst eine Kalilösung durchstreichen, um ihm die Kohlenäure zu benehmen, sodann zwei Woulfische Flaschen, zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt, und endlich einen ebenfalls mit Schwefelsäure angefüllten Kugelapparat. Die erste Flasche mit Säure farbte sich während der Arbeit stark; die zweite begann erst gegen das Ende eine leicht gelbliche Färbung anzunehmen. Das so gereinigte und getrocknete ölbildende Gas gelangte nun in eine lange, U förmig gebogene Röhre, in welche zu glei-

cher Zeit wasserfreie Schwefelsäure trat, die durch Kochen aus Nordhäuser Schwefelsäure entwickelt wurde.

Die unter diesen Umständen gebildete feste Materie schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 30° , und erstarrt beim Erkalten aufs neue zu einer krystallinischen Masse. Dieser Körper löst sich leicht in Wasser auf und bildet dann eine stark saure Flüssigkeit. Durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt erhält man aus derselben eine grosse Menge eines auflöslichen Salzes, welches ohne Zersetzung abgedampft werden kann. Es krystallisirt alsdann in kleinen, unbestimmten, halb durchsichtigen Blättchen. Es verliert weder im trocknen leeren Raume, noch bei einer Temperatur von 150° etwas von seinem Gewichte; höheren Hitzgraden ausgesetzt fängt es erst bei einer Temperatur jenseits 300° an sich zu zersetzen; es bläht sich alsdann ausserordentlich auf, wodurch die Bestimmung der festen Bestandtheile sehr unsicher gemacht wird. Diesem Aufblähen kann man jedoch vollständig begegnen, wenn man das Salz vorher mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet.

I. 0,693 des Salzes gaben 0,419 schwefelsauren Baryt

II. 0,685 „ „ „ 0,412 „ „

0,850 „ „ mit einem Gemenge von Salpeter

und kohlensaurem Natron verbrannt, gaben 1,004 schwefelsauren Baryt.

I. 1,184 gaben 0,276 Wasser und 0,550 Kohlensäure

II. 1,295 „ 0,510 „ „ 0,578 „

Aus vorstehenden Versuchen erhält man:

	I.	II.
Wasserstoff . . .	2,59	2,66
Kohlenstoff . . .	12,53	12,56
Sauerstoff	4,87	4,80
Baryt	39,38	39,58
Schwefelsäure . .	40,60	40,60
	100,00	100,00

was zu folgender Formel führt:

10 At. Wasserstoff . .	52,4	2,572
4 . Kohlenstoff . .	505,7	12,596
4 . Sauerstoff . . .	100,0	4,119
1 . Baryt	956,0	39,421
2 . Schwefelsäure.	1002,5	41,292
	2427,5	100,000

nämlich zu der Zusammensetzung des trocknen *aetherschwefelsauren Baryts*; da unser Salz aber kein Krystallwasser enthält, und eine hohe Temperatur erträgt, ohne sich zu zersetzen, so kann es nichts anders seyn, als *isaethionsaurer Baryt*. In der That stimmen auch alle Eigenschaften dieses Salzes vollkommen mit denjenigen überein, welche Magnus und Liebig bei dem *isaethionsauren Baryt* beschrieben haben.

Um jedoch über die Identität beider Salze den leisesten Zweifel zu entfernen, schritt ich noch zur Analyse der Kupfer- und Kalisalze, welche von Liebig untersucht worden sind.

Das Kupfersalz krystallisirt in unregelmässigen Octaedern, von sehr blassgrüner Farbe.

1,690 verloren bei 140° C. 0,132 Wasser, für 100 10,76
0,981 trockn. Salzes gab 0,295 Wasser u. 0,549 Kohlens.

wonach

Wasserstoff 3,32

Kohlenstoff 13,47.

Die Formel $S_2 O_6 + C_4 H_{10} O + CuO$ giebt:

Wasserstoff 3,17

Kohlenstoff 13,54.

Nimmt man 2 Atome Wasser in dem krystallisirten Salze an, so müsste es 10,26 pCt. abgeben.

Das Kalisalz krystallisirt in sehr glänzenden Blättchen, welche denen des chlorsauren Kalis gleichen, oder auch in rhombischen Prismen. Es verliert nichts wenn es erhitzt wird.

0,441 gaben 0,230 schwefelsaures Kali

0,397, mit einem Gemenge von Salpeter und kohlen-saurem Natron verbrannt, gaben 0,862 schwefelsauren Baryt.

1,013 gaben 0,280 Wasser und 0,523 Kohlensäure,

		Berechnet.	Gefund.
10 At. Wasserstoff . . .	62,4	— 3,02	— 3,06
4 . Kohlenstoff . . .	503,7	— 14,84	— 14,50
1 . Sauerstoff	100,0	— 4,84	— 4,81
4 . Kali	539,9	— 28,65	— 28,20
2 . Schwefelsäure .	1002,5	— 48,70	— 49,63
	<u>2060,5</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die vollkommene Uebereinstimmung dieser Resultate mit denjenigen, welche Prof. Liebig für die entsprechenden Verbindungen der Isaethionsäure erhielt, beseitigen jeden Zweifel der Identität.

Bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas bildet sich kein anderes Nebenproduct, noch wasserhaltige Schwefelsäure. Der folgende Versuch wird diess deutlich zeigen. Nachdem, wie gewöhnlich, die Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure

mit dem ölbildenden Gase bewirkt war, liess man noch lange Zeit Doppeltkohlenwasserstoff in die Röhre streichen, um die freie Schwefelsäure zu sättigen, welche sonst in grosser Menge dem Producte beigemischt ist, und um diesen Zweck noch mehr zu begünstigen, erhielt man die Röhren in einer Temperatur von 50° bis 60°. Die geschmolzene Masse verbreitete jedoch, als sie aus der Röhre gegossen wurde, noch starke Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, deren Sättigung nicht vollständig erreicht worden war. Man hat nun einen Theil der Substanz in Wasser gelöst und mit einer gewogenen Menge sehr reinen kohlen-sauren Baryts gesättigt.

Verbrauchter kohlen-saurer Baryt	2,349
Kohlen-saurer und schwefel-saurer Baryt . .	4,342
darunter	0,688
nicht angegriffener kohlen-saurer Baryt . . .	0,654
aufgelöster	1,895
oder 1,895 kohlen-saurer Baryt = Baryt . .	1,470
0,688 schwefel-saurer . = . . .	0,452
Baryt in Verbindung mit Isäthionsäure . .	4,018

Demnach ist mit der Isäthionsäure eine etwa $2\frac{1}{2}$ mal grössere Menge Baryt verbunden, als mit der Schwefel-säure; und da die Isäthionsäure 2 Atome Schwefel-säure enthält, so kann man schliessen, dass von 6 At. Schwefel-säure, die mit ölbildendem Gas in Berührung kommen, 5 At. an das Gas treten, während ein einziges At. in freiem Zustande bleibt, und zwar grossentheils im wasserfreien Zustande, indem die Masse an die Luft gebracht eine reichliche Menge von Dämpfen ausstösst. Es ist demnach klar, dass hier einfach eine Verbindung des ölbildenden Gases mit der wasserfreien Säure stattgefunden hat, und keine Reaction eintreten konnte, ähnlich wie diess bei der Bildung der Benzoëschwefel-säure

und Naphthalinschwefelsäure der Fall ist, wo immer eine **Bildung von wasserhaltiger Schwefelsäure** veranlasst wird. Es ist zu bemerken, dass die in obigem Versuche gefundene Menge an freier Schwefelsäure vermehrt wird, durch die ganze Menge der mit überdestillirenden Schwefelsäure mit 1 At. Wasser, welche die wasserfreie Schwefelsäure begleitet, wenn sie aus Nordhäuser Säure dargestellt wird.

Die wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich also direct mit dem Doppelkohlenwasserstoff und bildet die Verbindung $C_4 H_5 + 2SO_3$, aber indem sie sich in Wasser auflöst, bemächtigt sie sich eines Atoms Wasser und wird zu Isaethionsäure $C_4 H_5, 2SO_3 + H_2 O = C_4 H_{10} O + 2SO_3$; sie hat nun ihre Natur augenfällig verändert, denn vorher sehr beständig, ist sie nun sehr unbeständig geworden, und die Auflösung kann ohne Zersetzung nicht mehr abgedampft werden, weder durch Wärme, noch im trocknen leeren Raume, noch selbst in trockner Luft, und die isaethionsauren Salze geben ihr Atom Wasser bei keiner Temperatur mehr ab.

Die Art und Weise, mit welcher der Doppelkohlenwasserstoff sich zu wasserfreier Schwefelsäure verhält, scheint mir das grösste Licht über die Aethertheorie zu verbreiten. Man kann nun nicht mehr umhin, von der grossen Analogie, welche das ölbildende Gas unter diesen Umständen mit dem Ammoniak darbietet, überrascht zu werden. Wir wissen aus den schönen Versuchen von H. Rose, dass das Ammoniak sich mit den wasserfreien Säuren verbindet und Verbindungen bildet, welche ganz verschieden sind von den entsprechenden Ammoniaksalzen. Die Verbindungen mit Wasser zusammengebracht, verwandeln sich jedoch entweder augenblicklich, oder nach einiger Zeit in gewöhnliche Ammoniaksalze. Diess beruht darauf, dass das Ammoniak ein

Atom Wasser aufnimmt und Ammoniumoxyd bildet. Das ölbildende Gas verhält sich auf eine vollkommen ähnliche Weise. Mit der wasserfreien Schwefelsäure bildet es die Verbindung $C_4 H_8 + 2SO_2$; aber bei Gegenwart von Wasser nimmt $C_4 H_8$ noch $H_2 O$ auf, und bildet nun Aethyloxyd, $C_4 H_{10} O$, und dieses Oxyd ist es, welches jetzt in alle Aetherverbindungen eingeht.

Die Isaethionsäure muss demnach auch als eine Verbindung von Aethyloxyd und Schwefelsäure betrachtet werden, und tritt dann als vollkommen isomer mit der Aetherschwefelsäure auf, während Hr. Liebig sich bewogen fühlt, sie als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit Aether anzusehen, welches 2 Atome Wasserstoff verloren hat, dass also die Zersetzung, durch welche diese Säure aus absolutem Aether und wasserfreier Schwefelsäure gebildet wird, die folgende wäre:



Sie würde in diesem Falle ähnlich den Zersetzungen seyn, welche die Benzoëschwefelsäure und Naphthalinschwefelsäure erzeugen. Diese Erklärung lässt sich jedoch nicht auf die Bildung der Isaethionsäure aus ölbildendem Gas und wasserfreier Schwefelsäure anwenden. Es bestünde überdiess zwischen den isaethionsauren, den naphthalinschwefelsauren und benzoëschwefelsauren Salzen noch der Unterschied, dass bei den letztern das gebildete Atom Wasser ausgeschieden wird, während bei den isaethionsauren Salzen dieses Atom Wasser in der Verbindung derselben bleibt, und man nun nicht einsieht, in welchem Zustand es zurückgehalten wird, denn als Krystallwasser kann es nicht darin bestehen, da man isaethionsaures Kali über 300° erhitzen und selbst schmelzen kann, ohne dass es sich zersetzt oder Wasser abgibt.

Gegen den Versuch, auf welchen Hr. Liebig seine Ansicht über die Zusammensetzung der Isaethionsäure stützt, liess sich vielleicht Einiges einwenden. Hr. Liebig bemerkt, dass bei dem Erhitzen eines *isaethionsauren* Salzes mit Kali die Zersetzung ohne Schwärzung der Stoffe und unter Entwicklung von Wasserstoffgas vor sich geht. Die geschmolzene Masse enthält die Hälfte des Schwefels im Zustande von Schwefelsäure und die andere Hälfte als schweflige Säure. Die *unterschwefelsauren* Salze bieten bekanntlich dieselbe Erscheinung dar, während die *aetherschwefelsauren* Salze mit Kali erhitzt nur schwefelsaures Kali geben. Diese Verschiedenheit kann jedoch ganz einfach darin begründet seyn, dass die *aetherschwefelsauren* Salze bei einer viel niedrigeren Temperatur sich zersetzen als die *isaethionsauren*, und folglich bei einer Temperatur niedriger als die, bei welcher der reducirende Bestandtheil zersetzend auf die Schwefelsäure einwirken könnte.¹⁾ Es wird in der That angenommen, dass wenn ein *aetherschwefelsaures* Salz mit Kalk destillirt wird, die grössere Menge des Aethers der Aetherschwefelsäure sich als Alkohol entwickele, welcher bei niederer Temperatur nicht reducirend wirkt, und dass sich zu gleicher Zeit eine gewisse Menge des neutralen schwefelsauren Salzes von Serullas bildet, welches ebenfalls seine Säure mit der grössten Leichtigkeit an mächtige Basen abgibt. Die *isaethionsauren* Salze

¹⁾ Hr. Regnault spricht die Vermuthung aus, dass die Schwefelsäure eines schwefelsauren Salzes durch eine organische Materie zu schwefliger Säure reducirt werden kann, wenn diese Materien mit Kalihydrat einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Diess ist ein positiver Irrthum. Wir wissen, dass organische Materien jeder Art mit Kalihydrat erhitzt sich auf die Weise zerlegen, dass sich ihr Kohlenstoff in

zersetzen sich bei einer viel höheren Temperatur, woher sich erklären lässt, dass eine theilweise Reduction stattfinden kann, und diese wird vorzugsweise bei derjenigen Hälfte der Schwefelsäure eintreten, welche noch nicht gesättigt ist. Hr. Liebig bemerkt ferner, dass sich bei der Zersetzung nur Wasserstoffgas entwickle, was vermuthen lässt, dass der Kohlenstoff als Kohlen-

Kiesäure oder Kohlensäure verwandelt; wenn Sauerstoff fehlt, um diese Verbindungen hervorzubringen so wird das Wasser des Kalihydrats zerlegt, sein Wasserstoff entwickelt sich und sein Sauerstoff tritt an die Substanz. Es ist der nämliche Process, wiewohl in umgekehrtem Sinne, von dem, was wir bemerken, wenn wir Zucker, Schwefelsäure und Wasser mit einander zusammenbringen. Jedenfalls ist also hier das Kali ein mächtiges Oxydationsmittel und der Vorgang ein Oxydationsprocess. Die Temperatur, bei welcher diese Zersetzung vor sich geht, ist stets die nämliche, welche Materie man auch nehmen mag; sie liegt entweder unterhalb des Schmelzpunktes des Kalihydrats oder nahe an demselben, nie über demselben; Glühhitze tritt dabei nie ein, eben weil so lange die Zersetzung dauert, Wasser als Dampf entbunden wird, der die Temperatur herabstimmt. In diesem Oxydationsprocess eine Reduction der Schwefelsäure zu schwefeliger Säure für möglich zu halten, ist gegen alle Erfahrung; noch viel weniger kann man voraussetzen, dass ein Theil der Schwefelsäure ungebunden in einer Mischung zugegen sey, die einen grossen Ueberschuss von Kali enthält. Bei keiner Art von organischer Substanz, wenn sie unter gleichen Verhältnissen mit schwefelsaurem Kali und Kalihydrat erhitzt wird, bemerkt man eine Bildung von schwefligsaurem Kali; wenn also die Isaethionsäure merklich Schwefelsäure enthielte, so dürfte sich in der Mischung kein schwefelsaures Kali finden; man findet aber die Hälfte des Schwefels als schwefelsaures Kali wieder, und da dieses Verhalten den unterschwefelsauren Salzen angehört, so kann man mit der grössten Gewissheit auf das Vorhandenseyn der Unterschwefelsäure in der Isaethionsäure schliessen.

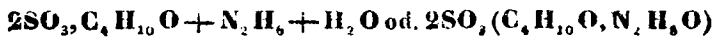
säure zurückbleibt, also nothwendigerweise irgendwoher Sauerstoff aufgenommen werden muss.

Die Zusammensetzung des isaethionsauren Ammoniak zeigt ferner, dass das eine Atom Wasser, welches man in dem isaethionsauren Kali, Baryt und getrockneten Kupfersalz antrifft, kein Krystallwasser seyn kann. Das isaethionsaure Ammoniak krystallisirt in sehr deutlichen Octaëdern, die ihre Durchsichtigkeit unter der Luftpumpe nicht verlieren und bei 120° kein Wasser abgeben.

0,677 dieses lange Zeit in der Leere gehaltenen Salzes gaben: 0,590 Wasser und 0,415 Kohlensäure, woraus

Wasserstoff	6,40
Kohlenstoff	16,95

Berechnet man die Zusammensetzung des Salzes nach der Formel



so hätte man finden müssen:

Wasserstoff	6,24
Kohlenstoff	17,01 ¹⁾

¹⁾ Das aetherschweifelsaure Ammoniak besitzt dieselbe Zusammensetzung. Dieses Salz krystallisirt in breiten Blättern, deren Begrenzungen unbestimmt sind, welche jedoch sichtbar rechtwinklige Spaltungsflächen zeigen. Das an der Luft zerfließende Salz verliert weder im leeren Raume, noch bei 100° Wasser.

I. 0,770 des in der Luftleere getrockneten Salzes gaben

0,445 Wasser
0,455 Kohlensäure.

II. 0,769 desselben Salzes gaben

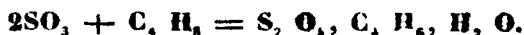
0,450 Wasser
0,460 Kohlensäure.

dennach	I.	II.
Wasserstoff	6,42	— 6,56
Kohlenstoff	16,54	— 16,69.

und das isaethionsaure Ammoniak bietet eine Zusammensetzung, ähnlich der der übrigen Ammoniaksalze. Würde man im Gegentheil die Formel



annehmen, so würde das isaethionsaure Ammoniak eine Anomalie in der Reihe der Ammoniaksalze seyn. Diejenigen Chemiker also, welche annehmen, dass das Ammoniak mit der wasserfreien Schwefelsäure keine directe Verbindung eingehe, sondern dass sich eine den Amidien analoge Verbindung SO_2 , $N_2 H_4$, $H_2 O$ bilde, werden auch eine ähnliche Reaction für den Kohlenwasserstoff zugeben,



Diese Verbindung in Wasser gebracht, wird ein neues Atom Wasser aufnehmen und Isaethionsäure bilden, deren Formel nun $S_2 O_5$, $C_4 H_6$, $2H_2 O$ seyn würde. Die Isaethionsäure würde demnach Unterschwefelsäure enthalten. — Es scheint mir aber sehr wenig wahrscheinlich, dass bei Gegenwart von überschüssiger wasserfreier Schwefelsäure Wasser gebildet werden könne, welches sich nicht mit letzterer Säure, sondern vielmehr mit dem gebildeten Producte verbinden sollte.

Wenn man eine vollkommene Isomerie der Isaethionsäure und der Aetherschwefelsäure annimmt, so bleibt noch die Schwierigkeit, sich von der Verschiedenheit der Eigenschaften beider Säuren, besonders aber ihrer so verschiedenen Beständigkeit, Rechenschaft zu geben. Diess ist aber nicht der einzige Punct in der Wissenschaft, der uns in eine ähnliche Verlegenheit versetzt.

Ueber eine neue Säure; isomer mit der Aetherschwefelsäure.

Die Isaethionsäure ist nicht die einzige mit der Aetherschwefelsäure isomere Säure, denn, die Aethionsäure von Magnus nicht gerechnet, bildet sich noch eine andere Aetherschwefelsäure durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Weingeist und Aether. Diese Säure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Aetherschwefelsäure sehr leicht durch die Krystallform und die Eigenschaften ihrer Salze

Man erhält diese neue Säure, welche ich *Althionsäure* nennen will, wenn man Alkohol mit überschüssiger Schwefelsäure bis zu dem Punkte erhitzt, dass die Entwicklung von Doppelkohlenwasserstoff beginnt. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure ist erforderlich, denn die Verhältnisse, welche man zur Darstellung des Aethers anwendet, geben nur gewöhnliche Aetherschwefelsäure und man findet nur diese letztere Säure in den Rückständen von der Bereitung des Aethers im Grossen. Man erhält die Althionsäure ebenfalls unvermischt mit Aetherschwefelsäure, wenn Aether und Schwefelsäure zusammen erhitzt werden, bis Doppelkohlenwasserstoff sich zu entwickeln anfängt, das heisst bis zu 160 bis 180°.

Ich verwendete zur Darstellung dieser Säure die Rückstände von der Bereitung des ölbildenden Gases, mittelst eines Gemenges von einem Theil Alkohol mit sechs Theilen Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnten Rückstände wurden mit Kalkmilch gesättigt. Die Auflösung, von welcher man durch Filtriren den grössten Theil des schwefelsauren Kalks getrennt hatte, wurde eingengt und dann mit Kleesäure niedergeschlagen. Der

kleesaurer Kalk wurde entfernt und die saure Flüssigkeit mit Baryterde gesättigt. Der überschüssige Baryt wurde durch einen Strom von Kohlensäure niedergeschlagen. Die Auflösung des althionsauren Baryts kann durch Wärme concentrirt werden und verträgt bis zu einem gewissen Punkte sogar das Kochen, bei dessen Eintreten jedoch das Verdampfen bei niedrigerer Temperatur, und besser noch unter der Glocke fortgesetzt werden muss, weil das Salz sich sonst wie ein ätherschwefelsaures Salz zersetzt.

Die Krystallisation beginnt erst, wenn die Auflösung begonnen hatte Syrupdicke anzunehmen. Das Salz ist bei weitem löslicher als ein ätherschwefelsaures und krystallisirt schwieriger. Wurde das Verdampfen allzusehr beschleunigt, so bilden sich nur amorphe Krystallkrusten auf der Oberfläche der Mutterlauge und an den Wänden der Abdampfschaale. Bei dem freiwilligen Verdampfen erhält man jedoch kugelartige Anhäufungen von sehr feinen, strahligen Prismen. Die Krystalle sind niemals hinlänglich genug ausgebildet, so dass sich ihre Krystallform bestimmen liesse. Zur vollständigen Reinigung des Salzes ist eine zweite Krystallisation erforderlich.

Der althionsaure Baryt ist an der Luft unveränderlich, aber in dem leeren Raume verliert er Krystallwasser.

I. 2,962 verloren in der Luftleere 0,245 Wasser.

II. 2,425 " " " " 0,218 "

oder für 100

I.	II.
8,20	8,98.

Ferner

I. 0,477 trocknen Salzes gaben 0,285 schwefelsauren Baryt.

II. 0,6255 trockenen Salzes mit Salpeter und kohlen-
saurem Natron geschmolzen gaben 0,318
kohlen-sauren Baryt (die Bestimmung der
schwefelsauren Baryterde ging verloren).

III. 0,773 trocknen Salzes gaben 0,392 kohlen-sauren u.
0,926 schwefels. Baryt.

I. 0,792 gaben 0,207 Wasser u. 0,573 Kohlensäure.

II. 0,767 • 0,193 • • 0,562 •

III. 0,820 • 0,212 • • 0,579 •

Aus vorstehenden Versuchen erhält man:

	I.	II.	III.
Baryt	39,21 —	39,44 —	39,53
Schwefelsäure . . .	— —	— —	41,13
Wasserstoff	2,90 —	2,75 —	2,87
Kohlenstoff	13,02 —	12,72 —	12,78
Sauerstoff	— —	— —	5,82
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Die Formel $2\text{SO}_3, \text{C}, \text{H}_2, \text{O} + \text{Ba O}$ giebt:

1 At. Baryt	956,9 —	39,42
2 • Schwefelsäure . .	1002,5 —	41,29
10 • Wasserstoff	62,4 —	2,88
4 • Kohlenstoff	305,6 —	12,59
1 • Sauerstoff	100,0 —	4,12
	<u>2427,2</u>	<u>100,00.</u>

Wenn man in dem krystallisirten Salze 2 Atome
Krystallwasser annimmt, so müsste es 8,47 verlieren,
was mit den aus dem Versuche gefundenen Zahlen über-
einstimmt; der althionsaure Baryt ist folglich vollkommen
isomer mit dem ätherschwefelsauren.

Der althionsaure Kalk krystallisirt nicht. Seine bei
gelindeste Wärme abgedampfte Auflösung gesteht voll-
ständig zu einer Masse, welche man jedoch nicht zum
Erystallisiren bringen kann.

Das *althionsaure Kupfer* ist von dem ätherschwefelsauren durch Farbe und Krystallform vollkommen unterschieden. Das *althionsaure* ist von blässgrüner Farbe und krystallisirt in sehr dünnen rhombischen Blättern, deren spitzer Winkel 60° beträgt; das *aetherschwefelsaure* ist von schön blauer Farbe, krystallisirt in deutlich rechteckigen Blättern, oder vielmehr in graden Prismen mit rechtwinkliger Durchschnittsfläche, indem die Krystalle öfter an Masse zunehmen.

Das *althionsaure Ammoniak* ist in Wasser äusserst löslich und krystallisirt in kleinen unbestimmten Blättchen, die an der Luft zerfliesslich sind.

0,798 im leeren Raume getrockneten Salzes gaben
0,454 Wasser und 0,495 Kohlensäure, mithin

Wasserstoff . . 6,32

Kohlenstoff . . 17,75

was auch der Formel $2\text{SO}_3, \text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O} + \text{N}_2 \text{H}_6 + \text{H}_2 \text{O}$ entspricht.

Der Unterschied zwischen der Althionsäure und Aetherschwefelsäure ist demnach ziemlich festgestellt, und wir müssen sie nun noch mit der *Aethionsäure* von Magnus vergleichen. Die Eigenschaften, welche Magnus seinem aethionsauren Baryt jedoch beilegt, weichen gänzlich von denen ab, welche ich am althionsauren beobachtet habe. So krystallisirt das aethionsaure Salz niemals und ist in Alkohol vollkommen unlöslich, wesshalb Magnus letztere Eigenschaft benutzte, um es von dem isaethionsauren Baryt zu trennen. Der althionsaure Baryt löst sich dagegen in Alkohol sehr gerne auf, besonders in der Wärme, und vielleicht in höherem Grade als das isaethionsaure Salz.

Es ist mir wahrscheinlich, dass die Althionsäure nichts anders als die von Sertürner unter dem Namen *Deuto-anthionsäure* beschriebene Säure ist, obgleich es

nicht möglich ist, sie an den von ihm gegebenen Charakteren wieder zu erkennen.

Die Auflösung des althionsauren Baryt zersetzt sich bei fortgesetztem Kochen, indem sich ein reichlicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bildet und die Flüssigkeit sehr sauer wird. Wenn man sie mit kohlen-saurem Baryt sättigt, so entfernt man noch mehr schwefelsauren Baryt aus der Flüssigkeit und es bleibt noch eine kleine Menge eines sehr löslichen Barytsalzes, vielleicht isaethionsaurer Baryt zurück. Ist dieses Salz ein Zersetzungsproduct der Althionsäure oder ist es dieser nur beigemischt? Wahrscheinlich ist Letzteres der Fall.

Untersuchung des Holzgeistes,

vorgetragen in der öffentlichen Sitzung der Gesellschaft für Naturwissenschaft und Heilkunde zu Heidelberg den 29. August 1837;

von *Leopold Gmelin.*

Wenige organische Materien sind hinsichtlich ihrer Natur so verschieden beurtheilt worden, wie der 1812 von Philips Taylor im Holzessig entdeckte Holzgeist. Colin¹⁾ sah ihn für Essiggeist an; Döbereiner²⁾ für Weingeist. Spätere Untersuchungen von Macaire und

¹⁾ *Annales de Chimie et Physique* 42, 206.

²⁾ *Schweigger's Journal* 32, 487.