

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LIV. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntniß der gepaarten Verbindungen;
von Dr. H. Kolbe zu Marburg.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Untersuchung einer Reihe von Verbindungen, welche aus der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mittelst Chlorgas hervorgegangen sind. Genetisch im genauen Zusammenhange stehend, bilden sie eine fortlaufende Kette, deren Glieder einen so raschen Uebergang von den einfachsten unorganischen Stoffen zu solchen Verbindungen vermitteln, welche wir ausschliesslich als der organischen Chemie angehörig zu betrachten gewohnt sind, dafs es hier, wie in wenigen anderen Fällen, unmöglich wird, zwischen Organisch und Unorganisch eine Grenze zu ziehen.

Jene Producte gehören grösstentheils in die Klasse der sogenannten gepaarten Verbindungen und sind für die Theorie der gepaarten Säuren vielleicht nicht ganz ohne Interesse. Im Gegensatz zu den bis jetzt bekannten gepaarten organischen Säuren, welche durch Zersetzung organischer Materien von meist complicirter Zusammensetzung unter Einwirkung kräftiger Agentien und unter Verhältnissen entstanden sind, welche eine mehrfache Auslegung der Zersetzungserscheinungen gestatten, werden diejenigen, welche den Gegenstand der nachstehenden Betrachtungen ausmachen, durch Synthese aus Körpern von möglichst einfacher Zusammen-

setzung gebildet, so dafs sie uns über ihre Constitution kaum im Zweifel lassen, und können deshalb gewissermafsen als Prototypen jener Körperreihe angesehen werden.

Die Producte, welche durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Schwefelkohlenstoff erhalten werden, sind zweierlei Art, je nachdem jene beiden Körper im trocknen oder feuchten Zustande in Wechselwirkung gerathen. Das erste derselben habe ich bereits früher *) beschrieben. Ehe ich indessen zur Betrachtung der andern Producte übergehe, halte ich es für nothwendig, jene Angaben durch einige Zusätze zu vervollständigen und theilweise zu berichtigen.

Ich habe gezeigt, dafs sich aus Schwefelkohlenstoff durch Einwirkung von trockenem Chlorgas in höherer Temperatur Chlorschwefel und Kohlensuperchlorid erzeugen. Dieser Chlorkohlenstoff, durch Destillation mit Aetzkali gereinigt, bildet ein farbloses, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von 1,56 specifischem Gewicht; er besitzt einen angenehmen ätherartigen Geruch, siedet bei 77° C und verbrennt in der Weingeistflamme unter Erzeugung salzsaurer Dämpfe.

Seine Dampfdichte ist aus folgenden Daten berechnet :

Angewandte Substanz	0,1522 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen	38,49 Cbc.
Barometerstand	323'''
Abzuziehender Quecksilberdruck	65,4'''
Drückende Wassersäule	134'''
Temperatur	100° C.

Hieraus ergiebt sich das specifische Gewicht seines Dampfes zu 5,24, was mit dem berechneten = 5,29 nahe übereinstimmt.

Jene Verbindung wird durch wässrige Kalilösung nicht verändert; Aetzkali in Alkohol gelöst, wirkt erst nach längerer

*) Diese Annal. Bd. XLV S. 41.

Zeit darauf ein, indem sich Krystalle von Chlorkalium und kohlen-saures Kali abscheiden. In Gasform durch ein glühendes Rohr getrieben, zerfällt sie in freies Chlor und in ein flüssiges Gemenge von Kohlsuperchlorür : $C_2 Cl_3$ und Kohlenchlorid : $C Cl$, welches mit trockenem Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich fast augenblicklich in festes Kohlsuperchlorür verwandelt. Wird letzteres mit einer weingeistigen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium destillirt, so geht unter Ausscheidung von Chlorkalium Kohlenchlorid als ein ölartiges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum in die Vorlage über.

Obige Thatsachen stimmen so genau mit den Angaben von Regnault *) über die Eigenschaften des éther hydrochlorique de l'esprit de bois perchloruré überein, dafs die Identität beider wohl nicht in Zweifel gezogen werden kann.

Ich füge noch die Resultate neuerer Analysen hinzu, da die früheren Analysen mit einer nicht vollkommen gereinigten Substanz angestellt sind und daher nicht sehr genau mit der Rechnung übereinstimmende Zahlen gegeben haben.

0,395 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,115 Grm. Kohlensäure.

0,427 Grm. gaben 0,122 Grm. Kohlensäure.

0,224 Grm. mit kaustischem Kalk geglüht, gaben 0,835 Grm. Chlorsilber :

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	C	75,0	—	7,8	— 7,9
Chlor	Cl_2	885,2	—	92,2	— 92,0
		<hr/>		<hr/>	
		960,2	—	100,0	— 99,8.

Die nämliche Veränderung, welche der Schwefelkohlenstoff durch Chlor in der Rothglühhitze erleidet, findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Statt, wenn man einige Tropfen desselben in einer trocknen Glasflasche, welche luftdicht verschlossen wer-

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXI p. 374.

den kann, mit Chlorgas längere Zeit in Berührung läßt. Die geringe Menge Schwefelkohlenstoff verdunstet gewöhnlich in jenem Gasē, und erst nach einigen Tagen scheiden sich Tropfen einer dunkelrothen Flüssigkeit ab, wobei das Chlor allmählig verschwindet und einen luftverdünnten Raum zurückläßt. Jenes dunkelrothe Liquidum besteht aus Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff, woraus letzterer durch Destillation mit Aetzkali abgeschieden wird. Schwefelkohlenstoff und Chlor müssen bei diesem Versuch absolut trocken seyn; denn die geringste Menge Feuchtigkeit veranlaßt die Entstehung eines anderen Products, des schwefeligen Kohlensuperchlorids, wovon sogleich weiter die Rede seyn wird.

Die Versuche, auf ähnliche Weise einen Bromkohlenstoff hervorzubringen, haben nicht das gewünschte Resultat gegeben. Schwefelkohlenstoff und Brom durch ein glühendes Rohr getrieben, destilliren unverändert über. Ist das Brom chlorhaltig, so bildet sich eine geringe Menge Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff.

Ich wende mich nun zur Betrachtung desjenigen Körpers, welcher durch Einwirkung von *feuchtem* Chlorgas auf Schwefelkohlenstoff entsteht.

Schwefeligsaurer Kohlensuperchlorid.



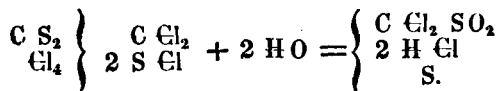
Diese merkwürdige Substanz wurde schon vor dreißig Jahren von Berzelius und Marcet entdeckt. Sie fanden bei ihrer gemeinschaftlichen Untersuchung über den Schwefelkohlenstoff, daß letzterer durch Behandlung mit feuchtem Chlorgas oder mit Salpetersalzsäure in einen weissen flüchtigen, krystallinischen Körper *) übergehe, welchen sie damals als Doppelverbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlorunterschwefliger Säure

*) Gilbert's Annalen Bd. XLVIII S. 161 ff.

betrachteten. Die chemischen Eigenschaften desselben, namentlich sein Verhalten gegen die Alkalien und gegen reducirende Substanzen, haben mir im Verlauf dieser Untersuchung eine Ansicht über die rationelle Zusammensetzung desselben aufgedrängt, welche ich schon bei Gmelin *) ausgesprochen finde, und welche mit allen beobachteten Zersetzungserscheinungen in so vollkommener Harmonie steht, daß ich sie den nachfolgenden Betrachtungen ausschließlicly zum Grunde lege.

Jene Substanz scheint nämlich eine gepaarte Verbindung von schwefliger Säure mit Kohlensuperchlorid zu seyn; ihre rationelle Zusammensetzung wird durch die Formel : $C Cl_2 S O_2$ ausgedrückt.

Diese Vorstellung giebt zugleich von der Entstehung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids eine sehr einfache und befriedigende Erklärung. Chlor und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich unmittelbar, indem Kohlensuperchlorid und Chlorschwefel entstehen. Bei Gegenwart von Wasser wird letzterer augenblicklich zersetzt, und die schweflige Säure, welche daraus hervorgeht, hat Gelegenheit, sich im Entstehungsmomente mit dem in statu nascenti befindlichen Kohlensuperchlorid zu verbinden :



Kohlensuperchlorid und schweflige Säure, direct zusammengebracht, vereinigen sich nicht.

Das schwefligsaure Kohlensuperchlorid **) ist ein weißer, flüchtiger krystallinischer Körper, in Wasser und Säuren unauflöslich, löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, und wird aus der weingeistigen Auflösung durch Wasser unverändert

*) Handbuch der Chemie I Seite 755.

**) Berzelius Lehrbuch. 5te Aufl. I S. 622.

niedergeschlagen. Es fängt bei 135° an zu schmelzen, siedet bei 170° C. und kann sowohl für sich, als mit Wasser destillirt werden. Diese Substanz besitzt einen so charakteristischen durchdringenden Geruch, dafs sie dadurch überall, selbst in den kleinsten Mengen, zu erkennen ist; sie verursacht ein heftiges Thränen der Augen und, in gröfserer Menge eingeathmet, ein unerträgliches Kratzen im Schlunde, ohne übrigens der Gesundheit nachtheilig zu seyn. Eine frisch bereitete Auflösung in Alkohol wird durch Silbersolution nur wenig getrübt; erst nach längerer Zeit erfolgt eine Fällung von Chlorsilber, welche in dem Mafse zunimmt, als die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt bleibt.

Die trockne Verbindung reagirt nicht auf Lackmus, angefeuchtet röthet sie es sogleich in Folge einer partiellen Zersetzung. Sie besitzt im Aeußern grofse Aehnlichkeit mit dem Kampfer, und sublimirt wie jener in verschlossenen Gefäfsen an den Wänden in kleinen, farblosen, durchsichtigen, demantglänzenden, rhombischen Tafeln. Der kleinere Basiswinkel kommt dem Winkel von 60° so nahe, dafs durch Abstumpfung der beiden gegenüberliegenden scharfen Seitenkanten eine beinahe reguläre sechsseitige Säule entsteht. Beide Formen erhält man sehr deutlich ausgebildet, wenn jener Körper in einer evacuirten und darauf hermetisch verschlossenen Glasröhre durch die Wärme der Hand langsam sublimirt. Die sechsseitigen Tafeln finden sich in der Regel der erwärmten Stelle zunächst; weiter entfernt, wo die rhombischen Säulen vorkommen, habe ich sie nie beobachtet.

Die Krystalle sind im feuchten Zustande weifs, undurchsichtig, und bilden gleich den Eisblumen gefrorener Fensterscheiben, blumenartige Verzweigungen, welche keine bestimmte Krystallform mehr erkennen lassen.

Die Analyse hat folgende, mit der von Berzelius gefundenen Zusammensetzung übereinstimmende Resultate gegeben,

0,950 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,186 Grm. Kohlensäure *).

1,108 Grm. gaben 0,224 Grm. Kohlensäure.

0,307 Grm. mit kaustischem Kalk geglüht, gaben 0,810 Grm. Chlorsilber.

0,197 Grm. gaben 0,508 Grm. Chlorsilber und 0,010 Grm. metallisches Silber.

0,651 Grm. mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,702 Grm. schwefelsauren Baryt.

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	C	75,0	— 5,5	— 5,5	— 5,3
Chlor	Cl ₂	885,2	— 65,0	— 65,1	— 65,1
Schwefel	S	201,1	— 14,8	— 14,9	
Sauerstoff	O ₂	200,0	— 14,7	— 14,5	
		1361,3	— 100,0	— 100,0.	

Das spezifische Gewicht seines Dampfes ist aus folgenden Daten berechnet :

Gewicht des Ballons mit Luft	22,568 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf	23,027 "
Barometerstand	330 ^{mm}
Temperatur der Luft	+ 5° C.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	210° C.
Capacität des Ballons	112 Cbc.
Gewicht 1 Litres Dampf	9,661 Grm.
Specificsches Gewicht desselben	7,43.
Berechnetes spezifisches Gewicht	7,51.

$$1 \text{ Vol. C Cl}_2 = 5,29$$

$$1 \text{ " S O}_2 = 2,22$$

$$1 \text{ Vol. C Cl}_2 \text{ S O}_2 = 7,51.$$

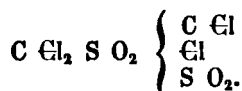
*) Bei allen Verbrennungen der schwefelhaltigen Verbindungen mit Kupferoxyd war vor dem Kaliapparat ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd eingeschaltet.

Das schwefligsaure Kohlensuperchlorid weicht durch jenes Condensationsverhältnifs von dem auf gleiche Weise zusammengesetzten kohlsauren Kohlensuperchlorid (Chlorkohlenoxyd) ab, worin Kohlensäure und Kohlensuperchlorid ohne Condensation verbunden sind.

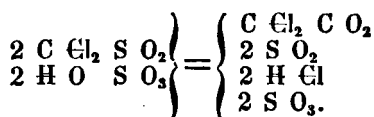
Was seine Darstellung betrifft, so erhält man es auf folgendem Wege in reichlicher Menge : eine geräumige, etwa sechs Litre fassende Glasflasche mit eingeriebenem Glasstopfen wird mit einer Chlormischung von Braunstein und Salzsäure zur Hälfte gefüllt, darauf Schwefelkohlenstoff (etwa 50 Gramme) hinzugefügt und die Flasche rasch verschlossen. Diefs Gemenge wird anfangs an einem kühlen Orte einige Tage sich überlassen und später unter wiederholtem Umschütteln noch mehrere Tage lang einer Temperatur von 30° C. (im Sommer am besten dem directen Sonnenlichte) ausgesetzt, bis der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs in die neue Verbindung umgewandelt ist. Durch einen Zusatz von 100 bis 200 Grammen roher käuflicher Salpetersäure zu obiger Mischung wird die Zersetzung bedeutend befördert. Das Zerspringen des Gefäßes durch den inneren Druck ist nicht zu befürchten, wenn von Zeit zu Zeit der Stopfen gelüftet wird.

Der ganze Inhalt der Flasche wird nachher in einen grossen Glaskolben übergefüllt und aus dem Oelbade destillirt, während man die flüchtigen Producte durch einen Liebig'schen Kühlapparat mit weitem, am unteren Ende nicht umgebogenen Glasrohr condensirt. Zuerst geht unzersetzter Schwefelkohlenstoff, gemengt mit einer übelriechenden gelblichen Flüssigkeit in die Vorlage über; Chlorgas entweicht wenig oder gar nicht. Darauf destillirt schwefligsaures Kohlensuperchlorid, welches in dem Kühlrohr condensirt wird und nach beendeter Destillation von den Wänden desselben durch gelindes Stossen leicht abgelöst werden kann. Fünfzig Gramme Schwefelkohlenstoff geben mehr als das doppelte Gewicht des neuen Products.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid verträgt eine ziemlich hohe Temperatur; erst in dunkler Rothglühhitze, wenn man seine Dämpfe durch ein glühendes Glasrohr treibt, wird es in seine Bestandtheile zerlegt. Kohlenchlorid destillirt in die Vorlage über, während Chlor und schweflige Säure gasförmig entweichen:



Mit einem großen Ueberschufs concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schweflige Säure, Salzsäure und Chlorkohlenoxydgas:



Eine ähnliche langsame Zersetzung in Salzsäure, schweflige Säure, Schwefelsäure und Kohlensäure, erleidet es in Berührung mit Wasser bei Gegenwart von atmosphärischer Luft.

Ueber sein Verhalten gegen kaustische Alkalien wird weiter unten die Rede seyn.

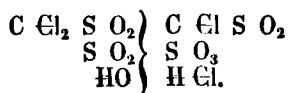
Schwefligsaures Kohlenchlorid



Wenn man durch eine weingeistige Auflösung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids einen Strom schwefliger Säure leitet, so tritt alsbald ein Punkt ein, wo durch Wasser keine Fällung mehr hervorgebracht wird. Die Flüssigkeit enthält dann aufer freier schwefliger Säure, welche durch Erwärmen ausgetrieben werden kann, Salzsäure, Schwefelsäure und die neue Verbindung, das schwefligsaure Kohlenchlorid. Die nämlichen Producte entstehen, wenn man schwefligsaures Kohlensuperchlorid mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser anhaltend digerirt; die Auflösung geht indessen nur langsam von Statten.

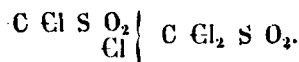
Das schwefligsaure Kohlenchlorid ist eine so leicht veränderliche Verbindung, dafs alle Versuche, sie zu isoliren und von den beigemengten Säuren zu befreien, fruchtlos blieben. Seine Zusammensetzung konnte daher nicht durch die Analyse ermittelt werden; aber die Verhältnisse, unter denen seine Bildung vor sich geht, und seine Zersetzungsproducte geben darüber so genügenden Aufschluß, dafs ich nicht anstehe, die Formel : $C Cl S O_2$ als den wahren Ausdruck seiner Zusammensetzung zu betrachten. Es unterscheidet sich demnach von der vorigen Verbindung durch 1 Aeq. Chlor, welches es weniger enthält.

Nachstehendes Schema erklärt die obige Zersetzung :



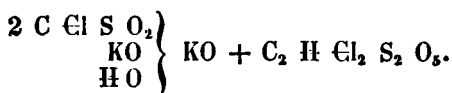
Die wässerige oder weingeistige Auflösung des schwefligsauren Kohlenchlorids ist farb- und geruchlos, und kann nicht durch Abdampfen an der Luft concentrirt werden. Es hat zum Sauerstoff eine grofse Verwandtschaft und wird davon zu Chlorkohlenoxyd und theilweise zu Schwefelsäure oxydirt. Eine verhältnifsmäfsig geringe Menge der wässrigen Lösung auf eine ebene Fläche ausgegossen, so dafs sie der Luft eine möglichst grofse Oberfläche darbietet, erfüllt einen grofsen geschlossenen Raum dergestalt mit den erstickenden Dämpfen von Chlorkohlenoxyd und schwefliger Säure, dafs man nur mit den gröfsten Beschwerden darin zu respiriren vermag.

Ohne sich mit den Basen vereinigen zu können, zeigt das schwefligsaure Kohlenchlorid eine saure Reaction, welche selbst beim Kochen mit Bleioxyd nicht verschwindet. Seine wässerige Auflösung wird durch Chlorgas gefällt, indem sich regenerirtes schwefligsaures Kohlensuperchlorid als ein weifser copiöser Niederschlag abscheidet :



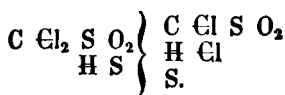
Brom erzeugt einen ähnlichen Niederschlag einer chlor- und bromhaltigen Verbindung, welche ich bis jetzt nicht genauer untersucht habe. Jod bringt keine Fällung hervor.

Es wird durch Aetzkali beim Kochen zersetzt; das Product ist ein Salz mit folgender Zusammensetzung: $\text{K O} + \text{C}_2 \text{ H Cl}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_5$, welches ich weiter unten beschreiben werde. Seine Entstehung wird durch nachfolgendes Schema erklärt :

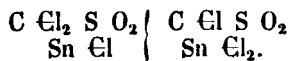


Es ist insbesondere dieß Verhalten gegen die Alkalien und gegen Chlorgas, welches mit Rücksichtnahme auf seine Darstellung die obige Ansicht über die Zusammensetzung des schwefligsauren Kohlenchlorids rechtfertigt und unterstützt; in so fern wenigstens keine andere Ansicht mit jenen Thatsachen in so vollkommene Uebereinstimmung zu bringen ist.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid in Alkohol gelöst, wird ebenfalls durch Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel reducirt :



Zinnchlorür löst jenen Körper in großer Menge und unter bedeutender Wärmeentwicklung auf; die Producte sind schwefligsaures Kohlenchlorid und Zinnchlorid :



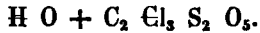
Die nämliche Reduction bringt Wasserstoff hervor, wo er im statu nascenti mit aufgelöstem schwefligsauren Kohlensuperchlorid in Berührung kommt; z. B. wenn Eisen oder Zink mit einer angesäuerten Lösung jener Verbindung in möglichst verdünntem Alkohol digerirt wird; oder wenn man die nämliche

Flüssigkeit durch den galvanischen Strom zersetzt *). Der dabei freiwerdende Wasserstoff hat immer einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch.

Die so eben abgehandelten Verbindungen geben zur Bildung einer Reihe von Säuren Veranlassung, welche sehr geeignet sind, den chemischen Werth des Paarlings in Bezug auf die gepaarte Säure in ein klares Licht zu stellen. Wir sehen darin die Unterschwefelsäure durch Paarung mit ganz indifferenten Körpern einen Grad von Beständigkeit und Vereinigungskraft erlangen, welche sie den stärksten unorganischen Säuren an die Seite zu setzen uns berechtigt. Während die Unterschwefelsäure für sich so leicht in Schwefelsäure übergeht und schon unter 100° zersetzt wird, verträgt sie in Verbindung mit jenen Paarlingen eine Temperatur, welche meist 140° überschreitet und ist auf nassem Wege durch keines auch der kräftigsten Oxydationsmittel zu oxydiren.

Diese gepaarten Säuren zeigen ferner darin ein merkwürdiges Verhalten, dafs in dem Paarling ein Austausch der Elemente, nämlich des Chlors gegen Wasserstoff vor sich geht, wobei die Unterschwefelsäure weder ihren sauren Charakter verliert, noch ihre Sättigungscapacität ändert. Sie schliessen sich in dieser Hinsicht eng an die Chloressigsäure und Essigsäure, und leiten auf eine Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen, welche vielleicht auch auf viele andere organische Säuren Anwendung findet.

*) Um zu verhüten, dafs die Verbindung durch den an der Anode ausgeschiedenen Sauerstoff oxydirt wird, mufs die Anode ein leicht oxydirbares Metall seyn. Ich habe mich amalgamirter Zinkplatten bedient.

Chlorkohlenunterschwefelsäure

Diese Säure wird in Verbindung mit Kali erhalten, wenn man schwefligsaures Kohlensuperchlorid mit Kalilauge übergießt und bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Neutralisation derselben digerirt. Das überschüssige schwefligsaure Kohlensuperchlorid läßt sich durch Destillation entfernen. Die farb- und geruchlose Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt, bis sich eine Salzhaut auf der Oberfläche zu zeigen beginnt. Beim Erkalten krystallisirt chlorkohlenunterschwefelsaures Kali in dünnen durchsichtigen Tafeln. Die Mutterlauge enthält viel Chlorkalium nebst einer geringen Menge schwefelsauren Kalis. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist jenes Salz meist vollkommen rein. Die Krystalle enthalten zwei Atome Wasser, welches sie schon durch Verwittern an der Luft verlieren. Bei 100° C. oder im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet sind sie wasserfrei.

Die Analyse des wasserfreien Salzes hat folgende Zahlen gegeben :

0,836 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,150 Grm. Kohlensäure.

0,246 Grm. gaben 0,0445 Grm. Kohlensäure.

0,830 " " 0,1485 " "

0,472 Grm. mit Aetzkalk geglüht, gaben 0,856 Grm. Chlorsilber.

0,587 Grm. durch Glühen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali zersetzt, gaben 0,564 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,102 Grm. hinterließen beim Glühen 0,315 Grm. Chlorkalium.

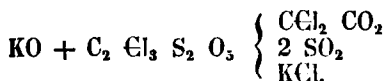
0,928 Grm. mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,339 Grm. schwefelsaures Kali.

Hieraus wird folgende Zusammensetzung berechnet : $\text{KO} + \text{C}_2 \text{Cl}_3 \text{S}_2 \text{O}_5$.

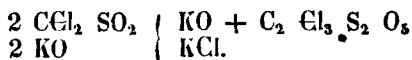
			ber.	gefunden		
Kohlenstoff	C_2	150,0	5,1	4,9	4,9	4,9
Chlor	Cl_3	1327,8	44,6	44,7	—	—
Schwefel	S_2	402,3	13,5	13,2	—	—
Sauerstoff	O_5	500,0	17,0	17,4	—	—
Kali	KO	589,9	19,8	19,8	19,7	—
		2969,0	100,0	100,0		

1,171 Grm. des krystallisirten lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen bis 100°C . 0,084 Grm. Wasser, d. i. 7,1 pC. Die Formel $\text{KO} + \text{C}_2 \text{Cl}_3 \text{S}_2 \text{O}_5 + 2 \text{aq}$. erfordert 7,0 pC.

Das chlorkohlenunterschwefelsaure Kali ist in Wasser und Alkohol auflöslich und besitzt einen herben widerlichen Geschmack. Es verträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von beinahe 300°C . Stärker erhitzt zerfällt es gerade auf in schweflige Säure und Chlorkohlenoxydgas, welche zu gleichen Volumen entweichen, und reines schwefelsäurefreies Chlorkalium bleibt zurück.



Da bei der Zersetzung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids mittelst Aetzkali aufser obigem Salze nur Chlorkalium gebildet wird, so ist sie nach folgendem Schema leicht zu erklären :



Die gröfsere oder geringere Menge schwefelsaures Kali, welche sich stets in der Mutterlauge findet, rührt von der Schwefelsäure her, welche schon vor dem Vermischen mit Aetzkali in dem feuchten schwefligsauren Kohlensuperchlorid durch Oxydation an der Luft gebildet war.

Die freie *Chlorkohlenunterschwefelsäure* : $\text{HO} + \text{C}_2 \text{Cl}_3 \text{S}_2 \text{O}_5$

+ 2 aq. erhält man am leichtesten aus dem Barytsalze durch Fällen mit Schwefelsäure. Die im Ueberschufs hinzugesetzte Schwefelsäure kann durch kohlen-saures Bleioxyd, und das aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Sie krystallisirt beim Abdampfen der sauren Auflösung in kleinen farblosen Prismen, welche nach völligem Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure eine weisse undurchsichtige, an der Luft äußerst zerfließliche, feste, geruchlose Masse bilden. Es ist schwierig, sie vollkommen zu trocknen, weil sie beim Festwerden immer flüssige Theile von der Mutterlauge umschließt. Man muß die Stücke deshalb zu wiederholten Malen rasch zerkleinern und wieder entwässern.

Die analysirte Substanz ist außerdem noch mehrere Stunden lang in einem trocknen Luftstrome bei 100° getrocknet; dennoch habe ich einen Ueberschufs an Wasser erhalten.

0,795 Grm. gaben 0,155 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

0,937 Grm. gaben 0,179 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

1,102 Grm. mit kohlen-saurem Natron und chlorsäurem Kali geglüht gaben 1,208 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,945 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 1,832 Grm. Chlorsilber und 0,012 Grm. metall. Silber.

Aus jenen Zahlen wird folgende Zusammensetzung berechnet :

				ber.	gefunden.	
Kohlenstoff	C ₂	150,0	—	5,5	5,3	5,2
Chlor	Cl ₃	1327,8	—	48,8	48,2	—
Schwefel	S ₂	402,3	—	14,8	15,0	—
Sauerstoff	O ₅	500,0	—	18,5	17,6	—
Wasser	3HO	337,5	—	12,4	13,9	13,6
		2717,6		100,0	100,0.	

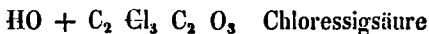
Die feste Chlorkohlenunterschwefelsäure schmilzt bei etwa

130° C. in ihrem Krystallwasser, und fängt über 160° C. an zu sieden, indem sie sich theilweise verflüchtigt; aber größtentheils wird sie bei dieser Temperatur in Salzsäure, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd zersetzt. Sie verträgt anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, Salpetersalzsäure oder Chromsäure, ohne verändert zu werden, und treibt alle flüchtigeren unorganischen Säuren, selbst die Salzsäure vollständig aus ihren Verbindungen aus. Ihre Salze sind in Wasser und Alkohol löslich und besitzen meist einen herben metallischen Geschmack. Sie werden beim Glühen dem Kalisalze analog zersetzt.

Chlorkohlenunterschweifelsaures Äthyloxyd scheint nicht zu existiren, wenigstens sind alle Versuche, diesen Aether hervorzubringen, erfolglos geblieben.

Die freie Säure löst Zink leicht und ohne Gasentwicklung auf. Das Product ist nicht chlorkohlenunterschweifelsaures Zinkoxyd, sondern enthält eine neue Säure, worauf ich nachher zurückkomme.

Die unverkennbare Analogie, welche zwischen der Chlor-essigsäure und Chlorkohlenunterschweifelsäure Statt findet :



läßt vermuthen, daß letztere durch Kochen mit überschüssigem Kali oder Ammoniak in Schwefelsäure und Formylsuperchlorid zerfalle. Der Versuch hat diese Voraussetzung nicht bestätigt; denn die Säure bleibt unverändert. Daraus scheint hervorzugehen, daß die Unterschweifelsäure das Kohlensuperchlorür in weit innigerer Verbindung enthält, als die Oxalsäure in der Chlor-essigsäure.

Das *Natronsalz* wird wie das Kalisalz durch Auflösen von schwefligsaurem Kohlensuperchlorid in Aetznatron erhalten. Es ist im Wasser viel löslicher als jenes, und krystallisirt in dünnen rhombischen Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern.

Das *Ammoniaksalz*, durch Neutralisation der freien Säure

mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in großen regelmäßigen Prismen, welche luftbeständig sind. In höherer Temperatur wird es in Salmiak, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd zerlegt.

Das *Barytsalz* entsteht, wenn Barytwasser mit schwefligsaurem Kohlensuperchlorid bis zur Sättigung digerirt wird. Dabe scheidet sich zuweilen eine nicht unbedeutende Menge schwefelsauren Baryts aus, dessen Erzeugung eine gleiche Ursache hat, wie die bei der Einwirkung von Kali auf schwefligsaures Kohlensuperchlorid beobachtete Bildung von schwefelsaurem Kali. Die abfiltrirte neutrale Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Nachdem der größte Theil des Alkohols wieder abdestillirt ist, schieft das Salz in kleinen farblosen Krystallblättchen an. In größeren Tafeln erhält man es beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Auflösung. Die analysirte Verbindung war zweimal aus Alkohol krystallisirt und frei von Chlorbarium. Sie enthält bei 100° noch 1 Atom Krystallwasser, verliert dasselbe aber schon beim Erhitzen bis 150° C., ohne dabei eine weitere Veränderung zu erleiden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung hat folgende Zahlen gegeben :

1,155 Grm. hinterließen beim Glühen 0,397 Grm. Chlorbarium.

0,939 Grm. gaben 0,153 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

1,102 Grm. gaben 0,175 Grm. Kohlensäure und 0,039 Grm. Wasser.

0,789 Grm. verloren bis 150° erhitzt 0,024 Grm. Wasser.

0,421 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,661 Grm. Chlorsilber.

Diesen Zahlen entspricht die Formel: $\text{BaO} + \text{C}_2 \text{Cl}_3 \text{S}_2 \text{O}_5 + \text{aq.}$

			ber.	gefunden		
Kohlenstoff	C_2	150,0	4,3	4,3	4,4	—
Chlor	Cl_3	1327,8	38,5	38,7	—	—
Schwefel	S_2	402,3	11,7	—	—	—
Sauerstoff	O_5	500,0	14,5	—	—	—
Baryt	BaO	956,9	27,7	27,7	—	—
Wasser	HO	112,5	3,3	3,6	3,5	3,0
		3449,5	100,0.			

Die übrigen Salze der Chlorkohlenunterschweifelsäure sind durch Neutralisation der freien Säure mit kohlen-sauren Basen dargestellt.

Das *Silbersalz* krystallisirt leicht in klaren farblosen Prismen, wenn man die concentrirte Auflösung bei Ausschluss des Lichtes im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Sie zeigt eine saure Reaction, hat einen süßlichen metallischen Geschmack und wird durch Kochen oder am Lichte geschwärzt. Die trockne Verbindung erhält sich im direkten Sonnenlichte längere Zeit ungefärbt. Die Krystalle enthalten zwei Atome Krystallwasser, sie sind bei 100° getrocknet wasserfrei.

Ich habe das lufttrockne wasserhaltige Salz analysirt, und folgende Resultate erhalten :

1,037 Grm. hinterließen beim Glühen 0,460 Grm. Chlorsilber.

1,252 Grm. gaben 0,169 Grm. Kohlensäure und 0,075 Grm. Wasser.

1,325 Grm. gaben 0,175 Grm. Kohlensäure und 0,077 Grm. Wasser.

0,858 Grm. verloren bei 100°C. 0,048 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung: $\text{AgO} + \text{C}_2 \text{Cl}_3 \text{S}_2 \text{O}_5 + 2 \text{aq.}$

				ber.	gefunden		
Kohlenstoff	C ₂	150,0	3,7	3,7	3,4	—	
Chlor	Cl ₃	1327,8	32,7	—	—	—	
Schwefel	S ₂	402,3	9,9	—	—	—	
Sauerstoff	O ₅	500,0	12,4	—	—	—	
Silberoxyd	AgO	1451,6	35,8	35,9	—	—	
Wasser	2 H ₂ O	225,0	5,5	5,9	5,8	5,6	
		4056,7		100,0.			

Das *Bleisalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in breiten Tafeln mit 2 At. Krystallwasser, welche es bei 100° verliert. Ueber 150° erhitzt fängt es an zersetzt zu werden. Es besitzt einen süßen herben Geschmack und röthet Lackmus.

Die Analyse der luftrocknen Substanz gab nachstehende Zahlen.

0,761 Grm. gaben 0,095 Grm. Kohlensäure (die Wasserbestimmung ging verloren).

0,690 Grm. gaben 0,093 Grm. Kohlensäure und 0,0445 Grm. Wasser.

0,567 Grm. mit Schwefelsäure geglüht gaben 0,271 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

1,1765 Grm. verloren bei 100° C. 0,068 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich die Formel: $\text{PbO} + \text{C}_2 \text{Cl}_3 \text{S}_2 \text{O}_5 + 2 \text{aq.}$

				ber.	gefunden	
Kohlenstoff	C ₂	150,0	3,7	3,4	3,7	
Chlor	Cl ₃	1327,8	33,2	—	—	
Schwefel	S ₂	402,3	10,0	—	—	
Sauerstoff	O ₅	500,0	12,5	—	—	
Bleioxyd	PbO	1394,5	35,0	35,1	—	
Wasser	2 H ₂ O	225,0	5,6	5,8	6,4	
		3997,6		100,0.		

Ein basisches Bleisalz wird durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxyd erhalten. Es zeigt eine schwach

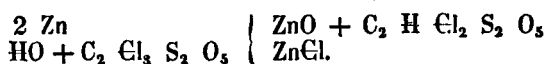
alkalische Reaction, und bildet im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft eine amorphe Salzmasse. Die Auflösung wird an der Luft getrübt, indem sich kohlen-saures Bleioxyd ausscheidet.

Das *Kupfersalz* : $\text{CuO} + \text{C}_2 \text{Cl}_3 \text{S}_2 \text{O}_5 + 5 \text{ aq.}$ krystallisirt in luftbeständigen blauen Tafeln, welche bei 180° zwei Atome Krystallwasser verlieren. Drei andere Wasseratome können erst in höherer Temperatur ausgetrieben werden, wobei das Salz selbst eine Zersetzung erleidet.

Chlorformylunterschwefelsäure :



Ich habe bereits erwähnt, dafs metallisches Zink sich in Chlorkohlenunterschwefelsäure ohne Wasserstoffgasentwicklung auflöst. Dabei entsteht Chlorzink und eine wasserstoffhaltige Säure, welche ich Chlorformylunterschwefelsäure nenne, da sie als Paarling Formylsuperchlorür enthält. Die Formel der hypothetischen wasserfreien Säure : $\text{C}_2 \text{H} \text{Cl}_2 \text{S}_2 \text{O}_5$, giebt von jener Zersetzung eine einfache Erklärung; zwei Atome Zink und ein Atom wasserhaltiger Chlorkohlenunterschwefelsäure bilden ein Atom Chlorzink und ein Atom chlorformylunterschwefelsaures Zinkoxyd.



Wird die Auflösung des schwach sauer reagirenden Zinksalzes kochend mit kohlen-saurem Kali gefällt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit kochendem Alkohol von 96° ausgezogen, so krystallisirt beim Erkalten der heifs filtrirten gesättigten Lösung chlorformylunterschwefelsaures Kali in kleinen perlmutterglänzenden Schüppchen.

Das nämliche Salz erhält man leichter aus schwefligsaurem Kohlenchlorid durch Kochen mit Aetzkali, wobei letzteres sogleich die Eigenschaft, durch Chlor gefällt zu werden, verliert. Das überschüssige Kali wird durch Kohlensäure neutralisirt, und das

neue Kalisalz wie oben getrennt. Da das schweflige saure Kohlenchlorid, wie man es auch darstellen mag, immer mit Salzsäure gemengt ist, so scheidet sich mit dem aus Alkohol krystallisierenden chlorformylunterschwefelsauren Kali stets etwas Chlorkalium aus. Es muß daher einige Male umkrystallisirt werden, bis die Auflösung nicht mehr durch Silber getrübt wird.

Es ist, in Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wasserfrei. Die Analyse hat folgende Resultate gegeben :

0,544 Grm. hinterließen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,238 Grm. schwefelsaures Kali.

0,637 Grm. hinterließen beim Glühen 0,242 Grm. durch Kohle schwach gefärbtes Chlorkalium.

0,8425 Grm. gaben 0,185 Grm. Kohlensäure und 0,0455 Grm. Wasser.

0,8733 Grm. gaben 0,180 Grm. Kohlensäure und 0,044 Grm. Wasser.

0,449 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,622 Grm. Chlorsilber und 0,012 Grm. metallisches Silber.

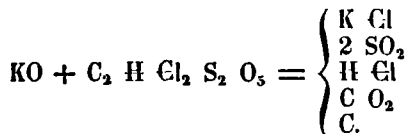
0,425 Grm. mit kohlensaurem Natron und chloresäurem Kali geglüht gaben 0,498 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

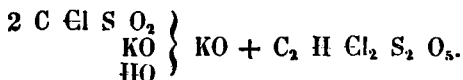
		$KO + C_2 H Cl_2 S_2 O_5$.			
		ber.		gefunden	
Kohlenstoff	C_2	150,0	5,9	5,6	6,0
Wasserstoff	H	12,5	0,5	0,6	0,5
Chlor	Cl_2	885,2	34,8	35,0	—
Schwefel	S_2	402,3	15,8	16,0	—
Sauerstoff	O_5	500,0	19,8	—	—
Kali	KO	589,9	23,2	23,6	24,0
		2539,9	100,0.		

Das chlorformylunterschwefelsaure Kali ist in Wasser und kochendem Alkohol löslich, in kaltem absoluten Alkohol fast unlöslich; es ist luftbeständig, reagirt neutral, und besitzt einen

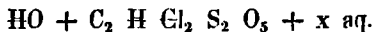
schwach salzigen Geschmack. Es verträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von 250° C. Stärker erhitzt zerfällt es in schwefelige Säure, Salzsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd, und hinterläßt durch Kohle schwach gefärbtes Chlorkalium.



Die Bildung jenes Salzes aus schwefligsaurem Kohlenchlorid unter dem Einflusse von Aetzkali beruht auf der Assimilation der Elemente von 1 At. Wasser :



Wasserhaltige Chlorformylunterschwefelsäure :



erhält man durch Fällen der weingeistigen Auflösung des Kalisalzes mit Schwefelsäure. Die filtrirte saure Flüssigkeit wird so weit abgedampft, als sie es ohne Zersetzung verträgt, oder wenn jenes Chlorkalium beigemengt enthielt, bis die Salzsäure vollständig ausgetrieben ist. Das zurückbleibende meist gefärbte saure Liquidum wird mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure durch Barytwasser genau ausgefällt, und die filtrirte Säure zum möglichst kleinen Volumen eingedampft. Kochender Aether zieht aus der dickflüssigen sauren Masse die Chlorformylunterschwefelsäure mit Hinterlassung der etwa beigemengten Salze aus. Sie bildet nach dem Verdunsten des Aethers eine stark saure gefärbte Flüssigkeit, welche durch Schwefelblei, indem man Bleioxyd darin auflöst und durch Schwefelwasserstoff fällt, entfärbt wird. Sie krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen farblosen Prismen, welche an der Luft zerfließen, und bei dieser Eigenschaft so schwierig von der Mutterlauge zu trennen sind,

dafs ich die Analyse mit der geringen Menge Substanz, welche mir zu Gebote stand, nicht habe ausführen können.

Die krystallisirte Säure schmilzt in der Wärme und stöfst an der Luft erhitzt dicke weifse saure Dämpfe aus, unter Ausscheidung von Kohle. Sie steht in ihren Eigenschaften der Chlorkohlenunterschwefelsäure sehr nahe; sie ist eben so wenig auf nassem Wege zu oxydiren, verträgt eine Temperatur von 140° C., zersetzt die auflöselichen Chlormetalle und bildet in Wasser lösliche Salze.

Das *Silbersalz*, durch Neutralisation der freien Saure mit kohlenurem Silberoxyd dargestellt, ist in der Auflösung gegen Licht und Wärme äufserst empfindlich, und kann nur im Vacuum über Schwefelsäure und bei vollständigem Ausschlufs des Lichtes abgedampft und einiger Maafsen farblos in kleinen durchsichtigen Krystallen erhalten werden. Es ist, im Wasserbade oder im Vacuum getrocknet, wasserfrei. Bis 150° C. erhitzt wird es nicht verändert; in höherer Temperatur zersetzt es sich wie das Kalisalz.

1,121 Grm. gaben 0,188 Grm. Kohlensäure und 0,054 Grm. Wasser.

0,901 Grm. gaben 0,151 Grm. Kohlensäure und 0,042 Grm. Wasser.

0,996 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,520 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $\text{AgO} + \text{C}_2 \text{H Cl}_2 \text{S}_2 \text{O}_5$.

		ber.		gefunden	
Kohlenstoff	C ₂	150,0	4,4	4,5	4,5
Wasserstoff	H	12,5	0,4	0,5	0,5
Chlor	Cl ₂	885,2	26,0	—	—
Schwefel	S ₂	402,3	11,8	—	—
Sauerstoff	O ₅	500,0	14,7	—	—
Silberoxyd	AgO	1451,6	42,7	42,2	—
		3401,6	100,0.		

Das *Ammoniak*salz, durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Auflösung in Zoll langen farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen Prismen.

Chlorelaylunterschwefelsäure :



Durch weiter fortschreitende Einwirkung des Wasserstoffs im statu nascenti auf Chlorformylunterschwefelsäure entsteht eine neue gepaarte Verbindung, welche als Paarling Elaychlorür, oder eine damit isomere Verbindung enthält. Ich nenne sie Chlorelaylunterschwefelsäure.

Metallisches Zink löst sich in Chlorformylunterschwefelsäure unter Wasserstoffgasentwicklung und unter Bildung von Chlorzink auf; das Product ist ein Gemenge von chlorformyl- und chlorelaylunterschwefelsaurem Zinkoxyd. Die Ausscheidung des zweiten Aequivalents Chlor geht also offenbar schwieriger von Statten, als die Elimination des ersten Aequivalents der Chlorkohlenunterschwefelsäure. Es wird bei jener Zersetzung immer nur ein kleiner Theil der Chlorformylunterschwefelsäure in die wasserstoffreichere Verbindung umgewandelt. Man erhält mehr davon, wenn man die Wasserstoffentwicklung durch Zusatz einer andern Säure, z. B. Schwefelsäure, länger unterhält; aber auch auf diesem Wege lassen sich die letzten Antheile der Chlorformylunterschwefelsäure nicht vollständig entfernen. Diefs gelingt nur durch Zersetzung der angesäuerten Lösung eines chlorformyl- oder chlorkohlenunterschwefelsauren Salzes mittelst des galvanischen Stromes. Ich habe folgendes Verfahren beobachtet :

Etwa 50 Grm. chlorkohlenunterschwefelsaures Kali wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und so lange mit Zink digerirt, bis die Flüssigkeit ganz mit Zinksalzen gesättigt war. Die Auflösung des Metalls geschieht unter lebhafter Ent-

wickelung von Wasserstoffgas, welches dabei einen eigenthümlichen widerlichen Geruch verbreitet, welcher mit dem des Schwefelkohlenstoffs einige Aehnlichkeit besitzt. Der größte Theil des Zinks krystallisirt beim Erkalten der heißen concentrirten Auflösung als schwefelsaures Zinkoxyd - Kali aus. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird kochend mit kohlensaurem Kali gefällt, filtrirt und zur Trockne verdampft, und der gepulverte Rückstand mit kochendem Alkohol von 80° ausgezogen. Die nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibende trockne Salzmasse besteht aus einem Gemenge von chlorformyl- und chlor-elaylunterschwefelsaurem Kali. Die Menge des letzteren wird durch eine abermalige gleiche Behandlung mit Zink und Schwefelsäure noch vermehrt. Ich habe darauf den Rückstand, welcher nur wenig Chlorformylunterschwefelsäure enthielt, wieder in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, und in einem geeigneten Gefäße der zersetzenden Wirkung des galvanischen Stroms, erzeugt durch zwei Elemente der Bunsenschen Zinkkohlenkette, ausgesetzt. Die Elektroden waren zwei amalgamirte Zinkplatten.

Die Operation wird unterbrochen, wenn die anfangs lebhafte Entwicklung von Wasserstoffgas aufhört und metallisches Zink sich auf der Kathode absetzt. Die aufgelösten Zinksalze werden durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, und die filtrirte wieder angesäuerte Lösung abermals durch den Strom zersetzt, und dies etwa drei bis vier Mal oder so oft wiederholt, bis Alles in Chlorelaylunterschwefelsäure umgewandelt ist.

Aus dem Verhalten des chlorelaylunterschwefelsauren Kalis beim Glühen läßt sich erkennen, wann jener Punkt erreicht ist, da unter seinen Zersetzungsproducten die Salzsäure fehlt, welche ein constantes Zersetzungsproduct des chlorformylunterschwefelsauren Kalis ist. Wenn man einen kleinen Theil der durch den Strom zersetzten, zuvor neutralisirten Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand mit kochendem absoluten

Alkohol auszieht, und die beim Erkalten desselben sich ausscheidenden, zuvor getrockneten Krystalle in einem Glasröhrchen erhitzt, so wird der in dem obern Theile desselben sich condensirende Wassertropfen in einer sauren Silberlösung so lange einen unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringen, als die Chlorelaylunterschwefelsäure noch durch Chlorformylunterschwefelsäure verunreinigt ist. Beide Salze zu trennen, wo sie gemengt vorkommen, ist wegen ihres gleichen Verhaltens unmöglich.

Es ist eine wesentliche Bedingung für die Bildung der Chlorelaylunterschwefelsäure, dafs die Flüssigkeit, welche durch den Strom zersetzt werden soll, einen kleinen Ueberschufs an Säure enthält. Sobald sie neutral oder alkalisch ist, schreitet die Elimination des Chlors durch Wasserstoff noch weiter fort, und es entsteht eine andere chlorfreie Säure, welche ich weiter unten beschreiben werde.

Die freie *Chlorelaylunterschwefelsäure* wird auf die Weise dargestellt, dafs man jene saure Lösung nach beendigter Einwirkung des Stroms mit kohlsaurem Kali fällt, zur Trockne verdampft, und die Salzmasse mit kochendem Alkohol von 80° extrahirt. Darin löst sich chlorelaylunterschwefelsaures Kali ziemlich leicht; schwefelsaures Kali und der größte Theil des Chlorkaliums bleiben zurück. Die weingeistige Lösung wird mit Schwefelsäure gefällt und die filtrirte saure Flüssigkeit so weit eingedampft, bis der Siedepunkt auf etwa 130° gestiegen und alle Salzsäure ausgetrieben ist. Um die Schwefelsäure zu entfernen, wird das dickflüssige saure Liquidum mit Wasser verdünnt, mit kohlsaurem Bleioxyd neutralisirt und das auflösliche Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die reine Chlorelaylunterschwefelsäure bildet im concentrirten Zustande ein dickflüssiges, stark saures Liquidum, welches, ohne zersetzt zu werden, bis 140° C. erhitzt werden kann. Hinsichtlich ihrer übrigen Eigenschaften gleicht sie durchaus der

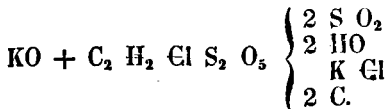
Chlorformylunterschwefelsäure. Ich habe sie nicht, wie jene Säure, krystallisirt erhalten; bei -16°C . erlangt sie eine syrupartige Consistenz.

Durch nachstehendes Schema wird ihre Bildung aus Chlorformylunterschwefelsäure erklärt:



Ihre Salze sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, und größtentheils krystallisirbar. Die nachfolgenden Verbindungen sind durch Neutralisation der Säure mit kohlen sauren Basen dargestellt.

Das *Kalisalz* scheidet sich aus der heißen gesättigten Auflösung in Alkohol von 96° in kleinen nadelförmigen Krystallen ab, womit die Mutterlauge zu einem gallertartigen Magma gesteht. Die durch Filtration und Auspressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge getrennten Krystalle sind bei 100° wasserfrei; sie werden an der Luft feucht, ohne zu zerfließen, und sind in kaltem absoluten Alkohol fast ganz unlöslich. Beim Glühen entweichen schweflige Säure und Wasserdämpfe; Chlorkalium, durch Kohle stark geschwärzt, bleibt zurück.



Die geringe Menge Schwefel, welche regelmässig gegen Ende der Zersetzung sublimirt, ist ohne Zweifel durch Reduction der die glühende Kohle umgebenden schwefligen Säure gebildet.

Die Analyse hat folgende Zahlen gegeben.

0,429 Grm. hinterließen beim Glühen mit Schwefelsäure
0,224 Grm. schwefel saures Kali.

0,387 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht 0,329 Grm. Chlorsilber und 0,003 Grm. metallisches Silber.

0,477 Grm. gaben 0,122 Grm. Kohlensäure und 0,054 Grm. Wasser.

0,431 Grm. mit chlorsaurem und kohlsaurem Kali geglüht gaben 0,592 Grm. schwefelsauren Baryt.

•Hieraus wird folgende Zusammensetzung berechnet : $\text{KO} + \text{C}_2 \text{H}_2 \text{Cl S}_2 \text{O}_3$.

				ber.	gefunden
Kohlenstoff	C_2	—	150,0	—	7,1 — 7,0
Wasserstoff	H_2	—	25,0	—	1,1 — 1,2
Chlor	Cl	—	442,6	—	21,0 — 21,2
Schwefel	S_2	—	402,3	—	19,0 — 18,9
Sauerstoff	O_3	—	500,0	—	23,8 — 23,5
Kali	KO	—	589,9	—	28,0 — 28,2
			2108,9	—	100,0 — 100,0.

Das *Natronsalz* ist dem Kalisalz sehr ähnlich, krystallisirt aus heißem Alkohol von 96° in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, zerfließt an der Luft und löst sich in Wasser in allen Verhältnissen auf.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in langen, an der Luft zerfließlichen Prismen.

Das *Bleisalz*, durch Neutralisation der freien Säure mit kohlsaurem Bleioxyd erhalten, ist in Wasser sehr leicht auflöslich, und besitzt einen süßen, hintennach zusammenziehenden Geschmack. Seine wässrige Auflösung reagirt sauer. Es krystallisirt bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure in feinen, seidenglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln. Die Krystalle, zwischen Fließpapier gepreßt und über Schwefelsäure getrocknet, sind matt und undurchsichtig und haben ein verwittertes Ansehen. Sie enthalten in diesem Zustande ein Atom Krystallwasser, welches sie erst bei 100°C verlieren.

0,907 Grm. der lufttrocknen Verbindung verloren bei 100°C 0,0335 Grm. Wasser = 3,7 pC. Die Formel

$\text{PbO} + \text{C}_2 \text{H}_2 \text{Cl S}_2 \text{O}_3 + \text{aq.}$ erfordert gerade 3,7 pC.

Die Analyse der wasserfreien Substanz hat folgende Zahlen gegeben :

0,5545 Grm. mit Kupferoxyd und in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt (aus geschmolzenem überchlorsauren Kali, welches sich im hintern Theile der Röhre befand, entwickelt) gaben 0,1005 Grm. Kohlensäure und 0,049 Grm. Wasser.

1,3415 Grm. gaben 0,237 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser.

0,262 Grm. mit Schwefelsäure geglüht hinterliessen 0,170 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diesen Zahlen entspricht die Formel: $\text{PbO} + \text{C}_2 \text{H}_2 \text{Cl S}_2 \text{O}_3$.

			ber.	gefunden	
Kohlenstoff	C_2	150,0	5,1	4,9	4,8
Wasserstoff	H_2	25,0	0,8	1,0	0,9
Chlor	Cl	442,6	15,2	—	—
Schwefel	S_2	402,3	13,8	—	—
Sauerstoff	O_3	500,0	17,3	—	—
Bleioxyd	PbO	1394,5	47,8	47,7	—
		2914,4	100,0.		

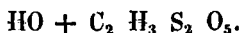
Ein basisches Bleisalz mit schwach alkalischer Reaktion, welches aus der Luft Kohlensäure anzieht und getrübt wird, erhält man beim Kochen der neutralen Verbindung mit überschüssigem Bleioxyd.

Das *Barytsalz* reagirt schwach sauer, hat einen kühlend salzigen Geschmack und krystallisirt leicht in kleinen rhombischen Tafeln.

Das *Silbersalz*, durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Silberoxyd dargestellt, und im Vacuum über Schwefelsäure bei Ausschluss des Lichtes abgedampft, bildet eine zähe, schwach gefärbte Flüssigkeit, woraus nur schwierig kleine, an der Luft zerfließende Krystalle erhalten werden. Die Lösung

reagirt schwach sauer, und hat einen süßlichen, widrigen metallischen Geschmack; sie ist gegen Licht und Wärme äußerst empfindlich.

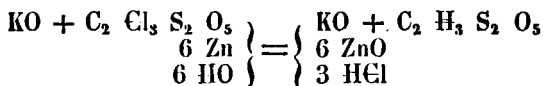
Methylunterschwefelsäure :



Den Beschluß in der Reihe der gepaarten Unterschwefelsäuren macht die Methylunterschwefelsäure, welche kein Chlor mehr enthält, sondern deren Paarling ein dem Kohlensuperchlorür entsprechender Kohlenwasserstoff ist, der die Zusammensetzung des Methylradikals hat. Zu ihrer Darstellung habe ich mich des chlorkohlenunterschwefelsauren Kali's bedient.

70 Grm. werden in der dreifachen Menge Wasser gelöst, und die *neutrale* Flüssigkeit in derselben Weise, wie ich bei der Chlorelaylunterschwefelsäure anführte, durch den galvanischen Strom einer zweipaarigen Bunsen'schen Zinkkohlenkette zersetzt. Zwei amalgamirte Zinkplatten dienten als Elektroden. Die Zersetzung geht ruhig und ohne Gasentwicklung anfangs mit ziemlich bedeutender Temperaturerhöhung vor sich; erst nachdem ein großer Theil der Chlorkohlenunterschwefelsäure in Methylunterschwefelsäure umgewandelt ist, wird Wasserstoff an der Kathode frei. Dieser Umstand läßt sich benutzen, um jederzeit wenigstens annähernd zu bestimmen, wie viel Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht ist.

Nach der Formel :



wird berechnet, daß zur Umwandlung von 70 Grm. chlorkohlenunterschwefelsauren Kali's 57 Grm. Zink erforderlich sind. Der Ausschlag der Magnetnadel einer eingeschalteten Weber'schen Tangentenboussole betrug bei jenen Versuchen durchschnittlich zwischen 50° bis 60°, was für das benutzte Instrument

einer mittleren Stromstärke von etwa 82 entspricht. Da bei dieser Stromstärke in einer Stunde beiläufig 10 Grm. Zink aufgelöst werden, so würde die obige Zersetzung nach 6 Stunden beendet seyn.

Nach einstündiger Einwirkung des Stroms war die Flüssigkeit so sehr mit Chlorzink gesättigt, daß sich metallisches Zink in großer Menge auf der Kathode abschied. Sie wurde daher kochend mit kohlensaurem Kali gefällt, die filtrirte alkalische Lösung zum ursprünglichen Volumen eingedampft, und von Neuem eine Stunde lang der Wirkung des Stroms ausgesetzt, bis die Menge des ausgeschiedenen kohlensauren Zinkoxyds so sehr zugenommen hatte, daß eine Reduction auf der Kathode erfolgte.

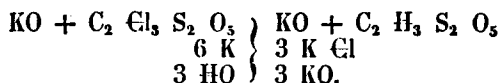
Erst nachdem im Verlaufe wiederholter Operationen 45 Grm. Zink der Anode aufgelöst waren, begann am andern Pol eine Wasserstoffgasentwicklung. Die aufgelösten Salze waren jetzt chlorelayl- und methylunterschwefelsaures Kali, gemengt mit einem großen Ueberschuß des erzeugten Chlorkaliums. Um letzteres so viel wie möglich zu trennen, habe ich die Auflösung zur Trockne verdunstet, und den Rückstand mit kochendem Alkohol von 80° behandelt. Die löslichen Salze wurden, nachdem der Alkohol abdestillirt war, wieder mit Wasser vermischt und nach Zusatz von ein wenig kohlensaurem Kali abermals durch den Strom zersetzt, bis sich von Neuem 40 Grm. Zink aufgelöst hatten. Die Wasserstoffgasentwicklung war zuletzt sehr lebhaft.

Nachdem die Zersetzung im Ganzen 10 Stunden gedauert hatte, glaubte ich sicher zu seyn, daß die Chlorelaylunterschwefelsäure vollständig in Methylunterschwefelsäure umgewandelt war.

Es ist eine auffallende Erscheinung, daß bei der Zersetzung einer sauren Auflösung von chlorkohlenunterschwefelsaurem Kali durch den galvanischen Strom der Austausch des Chlors gegen

Wasserstoff mit der Bildung von Chlorelaylunterschwefelsäure beendet ist, während er sich bei Gegenwart von freiem Alkali auch auf das dritte Aequivalent Chlor erstreckt; denn niemals habe ich im ersten Falle eine Spur von Methylunterschwefelsäure erhalten. Es ist schwer, sich Rechenschaft davon zu geben, warum der Wasserstoff gegen Chlor eine gröfsere Verwandtschaft äußert, sobald die zu zersetzende Säure an eine Basis gebunden ist, als wenn sie ihm in freiem Zustande dargeboten wird.

Ich muß hier noch einer andern Darstellungsweise erwähnen, welche von Melsens zur Umwandlung der Chloressigsäure in Essigsäure zuerst in Anwendung gebracht worden ist. Uebergießt man nämlich Kaliumamalgam (1 Th. Kalium auf 100 Th. Quecksilber) mit einer Auflösung von chlorkohlenunterschwefelsaurem Kali, so wird erst dann eine Wasserstoffgasentwicklung bemerkbar, nachdem die Chlorkohlenunterschwefelsäure vollständig in Methylunterschwefelsäure umgewandelt ist. Dabei bildet sich unter starker Erhitzung der Flüssigkeit noch Chlorkalium und Aetzkali



Aus diesem Schema wird berechnet, dafs zur Umwandlung von 1 Theil des chlorkohlenunterschwefelsauren Kali's in methylunterschwefelsaures Salz ein gleiches Gewicht Kalium erforderlich ist. Nimmt man weniger Kalium, so erhält man ein Gemenge von Methylunterschwefelsäure und Chlorelayl- oder Chlorformylunterschwefelsäure.

Was die Trennung von Methylunterschwefelsäure von den Kalisalzen betrifft, so verweise ich auf das bei der Chlorelaylunterschwefelsäure beschriebene Verfahren. Die auf die nämliche Weise dargestellte Säure bildet im concentrirten Zustande ein

saures, dickflüssiges, geruchloses Liquidum, welches erst über 130° anfängt sich zu bräunen und zersetzt zu werden. Die reine Säure krystallisirt nicht; nur wenn sie kalihaltig ist, scheiden sich aus der concentrirtesten Lösung Krystalle von sauren, methylunterschwefelsauren Kali aus. Sie steht hinsichtlich ihrer Beständigkeit und als kräftige Säure der Chlorkohlenunterschwefelsäure nicht nach und bildet wie jene in Wasser lösliche krystallisirende Salze.

Das *Kalisalz* krystallisirt aus der heißen gesättigten Auflösung in Alkohol von 96° in zarten seideglänzenden Fasern, welche so innig verwebt sind, dafs die Mutterlauge damit zu einer dicken Gallerte erstarrt. Die Krystalle werden durch Filtration und Auspressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge getrennt und sind bei 100° getrocknet wasserfrei. Das Salz ist in kaltem absoluten Alkohol unlöslich, in kochendem Alkohol nur wenig, aber im Wasser sehr leicht auflöslich; es wird an der Luft feucht, ohne zu zerfließen; die wässerige Lösung reagirt neutral. Beim Glühen zerfällt es in zweifach Schwefelkalium, Kohle, Kohlenoxyd und Wasser. Außerdem bildet sich eine geringe Menge eines gasförmigen, nicht untersuchten, stinkenden, schwefelhaltigen Products.

Das abweichende Verhalten der Kalisalze der vier gepaarten Unterschweifelsäuren beim Glühen ist sehr wichtig und giebt uns ein einfaches Mittel an die Hand, um sie bei ihren sonst gleichen Eigenschaften zu unterscheiden und auf ihre Reinheit zu prüfen.

0,340 Grm. mit Schwefelsäure geglüht, hinterließen 0,220 Grm. schwefelsaures Kali.

0,5525 Grm. gaben 0,1805 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel : $KO + C_2 H_3 S_2 O_5$.

				Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	C ₂	150,0	—	8,9	8,9
Wasserstoff	H ₃	37,5	—	2,2	2,4
Schwefel	S ₂	402,3	—	24,0	—
Sauerstoff	O ₅	500,0	—	29,8	—
Kali	KO	589,9	—	35,1	35,0
				<hr/>	
				1679,7	— 100,0.

Ein saures, methylunterschwefelsaures Kali krystallisirt leicht aus concentrirter Methylunterschwefelsäure, welche kalihaltig ist, in ziemlich grossen vierseitigen Prismen, welche stark sauer reagiren und an der Luft zerfliessen.

Die Analyse der bei 100° C getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen :

0,206 Grm. mit Schwefelsäure geglüht, hinterliessen 0,078 Grm. schwefelsaures Kali.

0,3255 Grm. mit Kupferoxyd und mit Anwendung von Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,123 Grm. Kohlensäure und 0,093 Grm. Wasser.

Daraus wird die Zusammensetzung berechnet :



				Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	C ₄	300,0	—	10,4	10,3
Wasserstoff	H ₇	87,5	—	3,0	3,1
Schwefel	S ₄	804,6	—	28,0	—
Sauerstoff	O ₁₁	1100,0	—	38,2	—
Kali	KO	589,9	—	20,4	20,5
				<hr/>	
				2882,0	— 100,0.

Das *Anmoniaksalz* schieft beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in langen schmalen Prismen an, welche an feuchter Luft zerfliessen.

Das *Barytsalz* krystallisirt in sehr schönen durchsichtigen

rhombischen Tafeln, dem chlorelaylunterschwefelsauren Baryt sehr ähnlich. Es ist vollkommen luftbeständig.

Das *Silbersalz* besitzt einen süßlichen metallischen Geschmack, reagirt sauer und verträgt Abdampfen durch Wärme, ohne merklich zersetzt zu werden. Es krystallisirt sehr leicht in dünnen durchsichtigen Blättchen, welche selbst im directen Sonnenlichte sich lange Zeit unverändert erhalten. Die lufttrocknen klaren Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

0,4005 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,2135 Grm. Silber.
0,890 Grm. gaben 0,187 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

0,683 Grm. gaben 0,147 Grm. Kohlensäure und 0,097 Grm. Wasser.

Daraus folgt die Zusammensetzung : $\text{AgO} + \text{C}_2 \text{H}_3 \text{S}_2 \text{O}_5$.

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	C_2	150,0	— 5,9	— 5,7	— 5,8
Wasserstoff	H_3	37,5	— 1,5	— 1,6	— 1,5
Schwefel	S_2	402,3	— 15,8	—	—
Sauerstoff	O_5	500,0	— 19,7	—	—
Silberoxyd	AgO	1451,6	— 57,1	— 57,2	—
		2541,4	— 100,0.		

Das *Bleisalz* : $\text{PbO} + \text{C}_2 \text{H}_3 \text{S}_2 \text{O}_5 + \text{aq.}$ erhalten durch Neutralisation der Säure mit kohleusaurem Bleioxyd, krystallisirt bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure in großen Prismen, welche luftbeständig sind, schwach sauer reagiren und den die Bleisalze charakterisirenden süßen Geschmack besitzen. Das lufttrockne Salz enthält 1 At. Krystallwasser, verliert dasselbe bei 100°C und wird dabei weiß, undurchsichtig, ohne die Krystallform zu ändern.

Die Analyse der wasserfreien, bei 100° getrockneten Verbindung hat folgende Resultate gegeben :

1,162 Grm. gaben 0,266 Grm. Kohlensäure und 0,169 Grm. Wasser.

0,609 Grm. gaben 0,135 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

0,330 Grm. wurden in einer Glasröhre mit einem Gemenge von kohlensaurem und chlorsaurem Kali geglüht und die Salze darauf in verdünnter Salzsäure gelöst. Der weisse Rückstand von schwefelsaurem Bleioxyd betrug 0,175 Grm. (= 5,6 pC. Schwefel). Die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorbarium gefällt, gab 0,245 Grm. schwefelsauren Baryt (= 10,7 pC. Schwefel).

0,851 Grm. mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,648 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	C ₂	150,0	— 6,0	— 6,0	— 6,2
Wasserstoff	H ₃	37,5	— 1,5	— 1,6	— 1,6
Schwefel	S ₂	402,3	— 16,2	— 16,3	
Sauerstoff	O ₅	500,0	— 20,2	—	
Bleioxyd	PbO	1394,5	— 56,1	— 55,9	
		2484,3	— 100,0.		

Basisches methylunterschwefelsaures Bleioxyd durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxyd dargestellt und im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdampft, bildet eine weisse amorphe Salzmasse. Die Auflösung zieht aus der Luft Kohlensäure an und kohlensaures Bleioxyd scheidet sich aus.

1,478 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,140 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser (= 2,6 pC. Kohle und 0,8 pC. Wasserstoff).

1,051 Grm. hinterliessen beim Glühen mit Schwefelsäure 1,146 Grm. schwefelsaures Bleioxyd (= 80,2 pC. Bleioxyd).

Die Formel : $\text{PbO} + \text{C}_2 \text{H}_3 \text{S}_2 \text{O}_5 + 2 \text{PbO}$ erfordert 79,3 pC. Bleioxyd, 2,8 pC. Kohlenstoff und 0,7 pC. Wasserstoff.

Das *Zinksalz* bildet sich beim Auflösen von Zink in Methylunterschwefelsäure, was unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung geschieht. Es reagirt sauer und krystallisirt mit verschiedenen Mengen Wasser.

Die Methylunterschwefelsäure geht eben so wenig, wie die Chlorkohlenunterschwefelsäure, eine Verbindung mit Aethyloxyd ein; es ist mir wenigstens auf keine Weise gelungen, jenen Aether hervorzubringen.

Auch die Versuche, die Methylunterschwefelsäure durch Einwirkung von Chlor in die Chlorkohlenunterschwefelsäure oder in eine der andern chlorhaltigen gepaarten Unterschweifelsäuren zurückzuführen, haben bis jetzt kein befriedigendes Resultat gegeben. Es ist möglich und sehr wahrscheinlich, daß jene Rückbildung von Statten geht, wenn concentrirte Methylunterschwefelsäure in einer trocknen, mit Chlorgas gefüllten Glasflasche in hohen Sommer dem intensiven directen Sonnenlichte ausgesetzt wird. Jene Versuche wurden im Anfange des Frühjahrs bei schwachem Sonnenlichte angestellt.

Mangel an Material hat mir leider noch nicht gestattet, die Salze jener vier gepaarten Unterschweifelsäuren hinsichtlich ihrer Krystallformen genauer zu untersuchen. Aus den unvollkommenen Beobachtungen, welche ich bis jetzt darüber angestellt habe, scheint hervorzugehen, daß die Form der gepaarten unterschweifelsauren Salze durch Aufnahme eines andern Paarlings nicht wesentlich geändert wird. Ich werde die krystallographische Beschreibung jener Formen später zum Gegenstande einer besondern Untersuchung machen.

Chlorkohlencoxalsäure.



An die so eben abgehandelten gepaarten Unterschweifelsäuren und unmittelbar an die Chlorkohlenunterschwefelsäure

reihet sich die Chlorkohlenoxalsäure, oder die unter dem Namen, Chloressigsäure, bekannte Verbindung. Ueber die chemischen Eigenschaften dieser Säure habe ich der ausführlichen Untersuchung von Dumas wenig hinzuzufügen. Ich will nur ein paar interessanter Verhältnisse erwähnen, unter denen ihre Bildung vor sich geht.

Liquides Kohlenchlorid : C Cl wird bekanntlich durch Chlorgas im Sonnenlichte in festes Kohlensuperchlorür verwandelt, und es liegt die Möglichkeit nicht fern, dafs, wenn es gleichzeitig mit Wasser in Berührung kommt, Kohlensuperchlorür im Entstehungsmomente, den Chloriden von Antimon, Wismuth u. s. w. analog, unter Bildung von Salzsäure, Chlor gegen Sauerstoff austauscht. Der Versuch hat jene Voraussetzung bestätigt. Wird Kohlenchlorid unter einer Wasserschicht in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erhält man neben einer grossen Menge Kohlensuperchlorür ein saures Wasser, welches nach dem Verdunsten im Vacuum über Aetzkalk und Schwefelsäure farblose, an der Luft zerfliessende Krystalle hinterlässt, welche sich beim Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigen, stark sauer reagiren, durch salpetersaures Silber nicht gefällt werden, beim Kochen mit Ammoniak Formylsuperchlorid geben und genau den der Chlorkohlenoxalsäure eigenthümlichen Geruch besitzen, kurz, welche chemisch reine Chlorkohlenoxalsäure sind. Das Silbersalz, durch Neutralisation derselben mit kohlensaurem Silberoxyd dargestellt, verpufft beim Erhitzen und besitzt alle von Dumas angegebenen Eigenschaften.

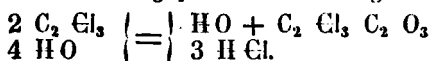
Die Analyse gab folgende Resultate :

0,396 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,210 Grm. Chlorsilber (= 42,9 pC. Silberoxyd).

0,658 Grm. gaben 0,214 Grm. Kohlensäure (= 8,9 pC. Kohle).

Das Salz ist demnach wasserfrei. Die Formel : $\text{AgO} + \text{C}_2 \text{Cl}_3 \text{C}_2 \text{O}_3$ erfordert 42,9 pC. Silberoxyd und 8,9 pC. Kohle.

Bei obiger Zersetzung hat sich 1 At. Kohlensuperchlorür im Entstehungsmomente mit 3 Atomen Wasser in Salzsäure und Oxalsäure zerlegt, wovon letztere mit einem zweiten Atom Kohlensuperchlorür zu der gepaarten Verbindung zusammentritt :

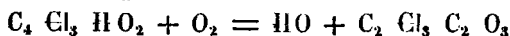


Da jene Zersetzung nur an den Punkten vor sich gehen kann, wo Kohlensuperchlorür im statu nascenti mit Wasser in Berührung kommt, d. h. an der Oberfläche des unter Wasser befindlichen Kohlenchlorids, so ist es erklärlich, weshalb nur ein Theil desselben in Chlorkohlenoxalsäure umgewandelt wird.

Ob gleichzeitig auch freie Oxalsäure entsteht, ist schwer zu entscheiden, weil sie im Sonnenlichte durch feuchtes Chlorgas sogleich zu Kohlensäure oxydirt wird.

Kohlensuperchlorür unmittelbar mit Wasser und Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, verändert sich nicht.

Eine reichlichere Menge Chlorkohlenoxalsäure, als sich auf die angegebene Weise bildet, erhält man durch Oxydation des Chlorals. Chloral plus 2 At. Sauerstoff enthält die Elemente von 1 Atom wasserhaltiger Chlorkohlenoxalsäure :



und es steht daher zu letzterer in dem nämlichen Verhältnisse, wie Aldehyd zur Essigsäure.

Es erhitzt sich, mit rother rauchender Salpetersäure übergossen *), indem eine Menge salpetrigsaurer Dämpfe entweicht.

*) Zur Oxydation des Chlorals mittelst Salpetersäure bedient man sich am besten der festen, unlöslichen Modification desselben. Anstatt das dickflüssige Product, welches man durch Sättigen des Alkohols mit Chlor erhält, mit Schwefelsäure zu destilliren, ist es vortheilhafter, jenes Liquidum mit dem Sechsfachen gewöhnlicher Schwefelsäure zu vermischen und so lange in Berührung zu lassen, bis das Chloral vollkommen in die unlösliche Modification übergegangen ist.

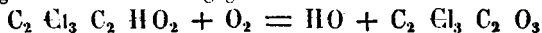
Späterhin geht die Oxydation langsamer von Statten und muß durch Wärme unterstützt werden, so lange noch Flocken von ungelöstem Chloral die Flüssigkeit trüben.

Die erzeugte Chloressigsäure wird von dem größten Theile der überschüssigen Salpetersäure durch Destillation befreit. Um die letzten Antheile derselben zu entfernen, muß man sie in den luftleeren Raum über Schwefelsäure und Kalkhydrat bringen, bis sie krystallisirt. Sie ist dann frei von Salpetersäure, Oxalsäure und Essigsäure, aber enthält meistens noch Spuren von Chloral; ein Umstand, der die Darstellung reiner Salze sehr erschwert. Zur Oxydation des liquiden Chlorals eignet sich auch eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure. Festes Chloral wird davon nicht verändert *).

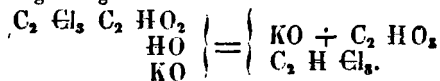
Ich habe im Vorhergehenden bereits auf die Analogie hingedeutet, welche zwischen der Chlorkohlenunterschweifelsäure und Chlorkohlenoxalsäure hinsichtlich ihrer chemischen Constitution Statt findet. Diese Uebereinstimmung beurkundet sich vor

Durch einen Scheidetrichter vom größten Theile der Schwefelsäure getrennt, wird die harte porcellanartige Masse unter Wasser so fein als möglich zerrieben und das Pulver mit Wasser ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Auf diese Weise gereinigt, ist das Chloral frei von Alkohol, Aether und Essigsäure, und kann, gehörig getrocknet, durch Destillation bei 180° C., ohne Verlust in die flüssige Modification übergeführt werden.

*) Chloral läßt sich als eine gepaarte Verbindung von Kohlensuperchlorür mit der dem Formylsuperchlorür entsprechenden formyligen Säure $= C_2 Cl_3 C_2 H O_2$ betrachten. Diese Annahme erklärt wenigstens sein Verhalten gegen Sauerstoff :



und die Zersetzung durch die Alkalien in Ameisensäure und Formylsuperchlorid gleich gut :



Allem auch in dem gleichen Verhalten der beiden Säuren gegen den in statu nascenti befindlichen Wasserstoff.

Melsens theilte vor einiger Zeit die interessante Entdeckung mit, daß Chlorkohlenoxalsäure mittelst Kaliumamalgam in Essigsäure zurückgeführt werden kann. Bei sorgfältiger Wiederholung jener Versuche machte ich die Erfahrung, daß nur bei Anwendung einer solchen Gewichtsmenge Kaliums, welche 6 Atome desselben auf 1 Atom wasserfreie Chlorkohlenoxalsäure entspricht, die vollständige Umwandlung in Essigsäure gelingt. Wenn die Quantität des angewandten Kaliums bedeutend geringer ist, etwa nur die Hälfte der erforderlichen Menge beträgt, so wird man vergebens Essigsäure unter den Zersetzungsproducten suchen. Der Grund dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, daß sich aus der Chlorkohlenoxalsäure zunächst die der Chlorformyl- und Chlorelaylunterschwefelsäure entsprechenden Glieder, nämlich Chlorformyl- und Chlorelayloxalsäure erzeugen, welche erst durch fortgesetzte Einwirkung des Wasserstoffs in Essigsäure übergehen. Diese Hypothese gewinnt in dem Verhalten der Chlorkohlenoxalsäure gegen Zink eine neue Stütze; denn dieß Metall löst sich in jener Säure, wie in Chlorkohlenunterschwefelsäure, ohne Wasserstoffgasentwicklung auf; dabei entsteht Chlorzink und eine der Chlorkohlenoxalsäure sehr ähnliche Verbindung, welche Chlorformyloxalsäure zu seyn scheint. Ich bin gegenwärtig noch mit der Untersuchung dieser Verhältnisse beschäftigt, und werde die Resultate derselben in einer späteren Abhandlung mittheilen.

Die nämliche Veränderung, welche chlorkohlenoxalsaures Kali durch Kaliumamalgam erleidet, kann auch durch Wasserzersetzung mittelst des galvanischen Stroms hervorgebracht werden. Hinsichtlich dieser Bildungsweise der Essigsäure, verweise ich ganz auf die bereits bei der Methylunterschwefelsäure gemachten Angaben. Die Bedingungen und die dabei beobachteten Erscheinungen sind in beiden Fällen gleich.

Fasst man die im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungen über die Bildung der Chlorkohlenoxalsäure und Essigsäure zusammen, so ergibt sich daraus die interessante Thatsache, daß die Essigsäure, welche bisher nur als Oxydationsproduct organischer Materien bekannt gewesen ist, auch durch Synthese aus ihren Elementen fast unmittelbar zusammengesetzt werden kann. Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chlorkohlenoxalsäure sind die Glieder, welche in Verbindung mit Wasser den Uebergang des Kohlenstoffs in Essigsäure vermitteln. Gelänge es einmal, die Essigsäure in Alkohol zurückzuführen und aus letzterem Zucker und Amylum wieder zu gewinnen, so wären wir offenbar im Stande, diese allgemeinen Bestandtheile des Pflanzenreichs auf sogenanntem künstlichen Wege aus ihren entferntesten Bestandtheilen zusammenzusetzen.

Die obigen Thatsachen führen auf eine Ansicht über die Constitution der Essigsäure, welche bereits von Berzelius (Lehrbuch der Chemie 5te Aufl. S. 460 und 709) ausgesprochen ist: »Wenn wir uns,« sagt Berzelius, »die Zersetzung der Acetylsäure durch Chlor zu Chloroxalsäure in's Gedächtnis zurückzurufen, so bietet sich noch eine andere Ansicht von der Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie nämlich eine gepaarte Oxalsäure wäre, deren Paarling: $C_2 H_3$ ist, gleich wie der Paarling in der Chlorkohlenoxalsäure $C_2 Cl_3$ ist, demzufolge die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings von $C_2 H_3$ in $C_2 Cl_3$ bestehen würde. Es ist natürlicher Weise unmöglich, schon jetzt einzusehen, ob diese Ansicht richtiger, als die oben vorgetragene ist.«

Jene Ansicht wird durch die Existenz und das analoge Verhalten der beschriebenen gepaarten Unterschwefelsäuren auf eine überraschende Weise unterstützt, und wie mir scheint, aus dem Bereich der bloßen Hypothese zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit erhoben. Denn wenn anders die Chlorkoh-

Ienoxalsäure eine der Chlorkohlenunterschwefelsäure entsprechende Zusammensetzung hat, so müssen wir das der Methylunterschwefelsäure correspondirende Glied, die Essigsäure, gleichfalls für eine gepaarte Säure halten und als Methyloxalsäure nach der Formel : $C_2 H_3 C_2 O_3$ zusammengesetzt betrachten.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß wir eine große Zahl derjenigen organischen Säuren, worin wir gegenwärtig noch aus Mangel besserer Einsichten ein hypothetisches Radical annehmen, künftig ebenfalls als gepaarte Säuren anerkennen werden, und die galvanische Kette wird in der Hand des experimentirenden Chemikers vielleicht ein wichtiges Instrument, um auch über die chemische Constitution organischer Verbindungen Aufschlüsse zu erhalten.

Die obigen Thatsachen stehen in einer gewissen Beziehung zu der neueren Substitutionstheorie, und scheinen dieselbe auf den ersten Anblick mit neuen Beweisgründen kräftig zu unterstützen. Es läßt sich nicht in Abrede stellen, und die neueste ausgezeichnete Untersuchung von Hofmann über die chlorhaltigen organischen Basen setzt es außer Zweifel, daß in gewissen organischen Verbindungen ein Austausch von Wasserstoff gegen Chlor und umgekehrt Statt finden kann, ohne daß die Verbindung ihre generellen Charactere verliert. Aber ehe man daraus auf Kosten der herrschenden Theorie ein neues allgemeines Gesetz entwickelt, verdienen die wenigen bis jetzt beobachteten Fälle, welche als entscheidend angesehen werden konnten, von allen Seiten gehörig erwogen und auch aus einem andern Gesichtspunkte betrachtet zu werden.

Was die bei den obigen gepaarten Säuren beobachteten Substitutionen betrifft, so finden sie in der Thatsache eine einfache Erklärung, daß *verschiedene*, wahrscheinlich isomorphe Verbindungen sich als Paarlinge ein und derselben Säure vertreten können, ohne daß dadurch die sauren Eigenschaften

des gepaarten Körpers eine wesentliche Veränderung erleiden. Solche isomorphe Verbindungen sind vielleicht Kohlensuperchlorür, Formylsuperchlorür, Elaylchlorür und Methyl, und es ist bekannt, daß wir einige derselben eben sowohl im freien Zustande wie in gepaarter Verbindung mit Unterschwefelsäure oder Oxalsäure in einander überzuführen vermögen.

Zu welchen Widersprüchen sogar das Gesetz der Erhaltung der Typen führt, beweist die Bildung des Kohlensuperchlorids aus Schwefelkohlenstoff. Offenbar gehören Schwefelkohlenstoff: $C S_2$ und Methylchlorür: $C_2 H_3 Cl$ verschiedenen Typen an, und es können daher jenem Gesetze zufolge die Endproducte der Einwirkung des Chlors auf die genannten Verbindungen, Kohlensuperchlorid $C Cl_2$ und Regnault's éther hydrochlorique perchloruré: $C_2 Cl_4$ nicht identisch, sondern nur isomere Körper seyn. Die Erfahrung widerspricht dieser Folgerung auf das Bestimmteste; denn ich habe im Vorhergehenden gezeigt, daß das Kohlensuperchlorid alle Eigenschaften jenes éther hydrochlorique perchloruré theilt.

Die von Hofmann entdeckten chlorhaltigen organischen Basen lassen sich aus einem ähnlichen Gesichtspunkte, wie die gepaarten Säuren, als gepaarte Ammoniakverbindungen betrachten, und es verdient untersucht zu werden, ob Chloranilin, Bichloranilin u. s. w., sich auch durch Wasserersetzung vermittelt des galvanischen Stroms in die chlorfreie Basis zurückführen lassen.

