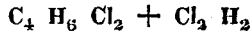


Ueberlässt man die weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und Chlorätherin dem Einflusse der Luft, so bildet sich neben Chlorkalium ein weisser flockiger Niederschlag, welcher in gelinder Wärme schmilzt und ein Gemenge des so eben beschriebenen Stoffes mit Doppelt-Schwefelätherin ist.

Diese Untersuchungen zeigen auf das Bestimmteste, dass die Formel des Aetherins $C_2 H_4$ und nicht $C_4 H_8$ ist. Das Aetherin verhält sich in seinen Verbindungen zum Schwefel ganz wie Kalium. Aus demselben Grunde ist das Chlorätherin nicht, mit Regnault, mit



zu bezeichnen, sondern dasselbe besteht aus $C_2 H_4 + Cl_2$. Die Verbindung $C_4 H_6 Cl_2$ entsteht durch Zersetzung der ersten, und das Radical $C_4 H_6$ ist nicht schon im Chlorätherin enthalten.

LXIX.

Zur Geschichte der Weinsteinssäure.

Von

E. SOUBEIRAN und H. CAPITAINE.

(*Journ. d. Pharm., December 1839. S. 737.*)

Dumas's und Liebig's merkwürdige Beobachtung, dass der Brechweinstein in der Wärme zwei Aequivalente Wasser mehr als die andern weinsteinsäuren Salze verliert, gab Versuchen einige Wichtigkeit, welche in der Absicht angestellt wurden, zu sehen, ob nicht derselbe Charakter den weinsteinsäuren Salzen zukommt, welche eine der des weinsteinsäuren Doppelsalzes von Kali und Antimon analoge Zusammensetzung haben. Es liess sich hoffen, dass diese Untersuchung einiges Licht über die wirkliche Zusammensetzung der Weinsteinssäure verbreitete, da die Versuche der beiden Chemiker die Zusammensetzung dieser Säure gänzlich in Zweifel gestellt hatten.

Weinsteinsäures Eisenoxyd-Kali.

Unsere ersten Versuche führten auf das weinsteinsäure

436 Soubeiran u. Capitaine, üb. Weinsteinsäure.

Eisenoxyd-Kali, ein bis jetzt sehr wenig bekanntes Salz, dessen chemische Geschichte nicht ohne Interesse ist.

Wir kennen nur eine einzige Analyse des weinsteinsäuren Eisenoxyd-Kali's. Das ist die von Philips, welcher darin 2 At. Weinsteinsäure, 1 At. Kali und $\frac{1}{2}$ At. Eisenoxyd verbunden fand. Der Sauerstoff des Letztern verhielt sich zu dem des Kali's wie 1,5:1. Unsere Versuche werden zeigen, dass Philips mit einem mit Eisen noch nicht gesättigten Salze gearbeitet hat.

Um das weinsteinsäure Eisenoxyd-Kali zu bereiten, muss man reines doppeltweinsteinsäures Kali und gleichfalls ganz reines Eisenoxydhydrat in Wasser einrühren. Man digerirt das Ganze bei einer Temperatur von 50° bis 60° C. 24 bis 36 Stunden lang, indem man es von Zeit zu Zeit schüttelt. Man filtrirt, um den Ueberschuss von Eisenoxydhydrat abzuscheiden, und dampft bei einer gelinden Wärme ab. Es ist vortheilhaft, diese Abdampfung im Trockenofen auf Tellern vorzunehmen. Man erhält alsdann das Salz in Gestalt glänzender Schuppen von fast schwarzbrauner Farbe, welche rubinroth erscheinen, wenn man sie zwischen das Auge und das Licht bringt.

Um dieses Salz zu analysiren, wurde es, nachdem es gepulvert und bei einer Temperatur von 100° in Liebig's Trockenapparate so lange getrocknet worden war, dass es nichts mehr von seinem Gewichte verlor, durch Hitze zersetzt, und das Kali wurde als schwefelsaures Salz, so wie das Eisen als Eisenoxyd bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde eine bekannte Gewichtsmenge des Salzes vorsichtig geglüht. Das Product des Glühens wurde in Wasser eingerührt und mit Schwefelsäure übersättigt. Es wurde ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak zugesetzt, darauf filtrirt und abgedampft, um das Gewicht des schwefelsäuren Kali's zu finden. Die Menge des Eisenoxydes wurde dadurch gefunden, dass das Filter, auf dem es sich befand, verbrannt, die Asche mit Salpetersäure benetzt, und von Neuem bis zum Rothglühen erhitzt wurde. Die Menge der Weinsteinsäure ergab sich aus dem Unterschiede zwischen der Menge der angewandten Substanz und dem des erhaltenen Kali's und Eisenoxydes.

1) 3,355 Gr. Salz, bei 100° getrocknet, gaben:

Eisenoxyd 1,014 oder 31,11 p.C.

Soubeiran u. Capitaine, üb. Weinsteinsäure. 437

Schwefelsaures Kali	1,178	
oder Kali		0,637 oder 18,98 p.C.
3,017 Grm. desselben Salzes, gleichfalls bei 100° getrocknet, gaben:		
Eisenoxyd		0,920 oder 30,49 p.C.
Schwefelsaures Kali	1,018,	
oder Kali		0,550 oder 18,23 p.C.

Diese analytischen Resultate entsprechen folgender Zusammensetzung:

1 Atom Eisenoxyd Fe_2O_3	=	978,41	oder	30,29
1 Atom Kali KO	=	589,92		18,26
1 Atom Weinsteinsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{10}$	=	1661,42		51,45
		<u>3229,75</u>		<u>100,00.</u>

Diess ist die Zusammensetzung des Brechweinsteins ohne Krystallwasser. Das Antimonoxyd ist durch Eisenoxyd ersetzt.

Unsere Versuche zur Bestimmung der Menge Wasser, die das weinsteinsäure Eisenoxyd-Kali bei einer Temperatur über 100° verlieren könnte, gaben uns nicht das gewünschte Resultat; sie zeigten uns aber eine merkwürdige Eigenschaft dieses Salzes. Erhitzt man es bei einer nicht 130° C. übersteigenden Temperatur, so wird das Eisenoxyd reducirt und es entwickelt sich zugleich Wasser und Kohlensäure. Wenn man alsdann das Salz wieder mit Wasser behandelt, so setzt sich eine gewisse Menge schwarzer, eisenhaltiger Substanz ab. Sie entspricht der Menge des zersetzten Salzes.

Diese leichte Zersetzung des weinsteinsäuren Eisenoxyd-Kali's macht es ganz ungeeignet zur Aufklärung der Frage, die wir uns vorgelegt hatten. Sie giebt uns den Schlüssel zu einer praktischen Thatsache, die allen denen, welche dieses Salz unter den Händen gehabt haben, wohl bekannt ist, dass nämlich, wenn man bei freiem Feuer eine Auflösung des weinsteinsäuren Eisenoxyd-Kali's abdampft, oft das getrocknete Salz sich nicht im Wasser auflöst. Diess hängt davon ab, dass während des Trocknens die Temperatur auf eine zur theilweisen Desoxydation des Eisens hinreichende Höhe gestiegen ist.

Diese leichte Zersetzung des im Salze enthaltenen Eisenoxyd-Kali's zeigte sich noch merkwürdiger, als wir versuchten, ein weinsteinsäures Doppelsalz zu erzeugen, in dem der

Sauerstoff des Kali's dem des Eisenoxydes gleich oder doppelt so gross sein sollte. Wir brachten die zur Erzeugung jedes der gesuchten Salze erforderlichen Mengen von Weinstein und Eisenoxydhydrat in zwei Kolben zum Sieden. Anfangs hatte sich die Flüssigkeit stark gefärbt, indem sie Eisen aufnahm; nachher verlor sie plötzlich fast ihre ganze Farbe, während ein kaum gefärbter Absatz auf dem Boden des Gefässes sich zeigte. Dieser Absatz war weinsteinsaures Eisenoxydul. Er entstand aus der theilweisen Reduction des Eisenoxydes durch die Elemente der Weinsteinssäure. Wir erhielten dasselbe Phänomen wieder, indem wir ein Gemenge von Weinstein und von weinsteinsaurem Eisenoxyd-Kali sieden liessen, und sogar, wenn wir eine Auflösung dieses letztern Salzes in völlig reinem Zustande anhaltend kochen liessen. Man sieht jetzt, warum wir empfohlen haben, das weinsteinsaure Eisenoxyd-Kali bei einer Temperatur von 50° bis 60° zu bereiten, und man kann sich erklären, wie mit einem Ueberschusse von Eisenoxydhydrat Auflösungen erhalten werden können, welche nicht mit Eisen gesättigt sind. Wahrscheinlich ist diess Philips begegnet. Wir beobachteten diess, als diese Eigenschaft uns noch nicht bekannt war, bei den ersten Versuchen, wobei jede Operation uns gewissermaassen ein Salz von verschiedener Zusammensetzung gab.

Borax - Weinstein.

Der Borax - Weinstein (löslicher Weinstein) hat, wenn er vollkommen mit Borsäure gesättigt ist, eine Zusammensetzung entsprechend der des Brechweinsteines und des weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali's, wenn sie bei 100° getrocknet sind. Der Sauerstoff der Borsäure beträgt das Dreifache von dem des Kali's. Da man bei diesem Salze nicht zu fürchten hat, dass eine allzuleichte Reduction der Borsäure die Versuche hindert, so versuchten wir zu bestimmen, ob der lösliche Weinstein sich nicht in der Hitze auf dieselbe Weise wie der Brechweinstein verhält. Wir bemerkten bald, dass man ihn bis zu einer Temperatur von 285° C. erhitzen kann, ohne dass er eine Veränderung erleidet. Man findet ihn nach diesen Versuchen eben so löslich in Wasser, als er es vor dem Erhitzen war.

I. 5,642 Grm. löslicher Weinstein, bei 100° getrocknet und nachher bei 280° erhitzt, verloren:

Wasser 0,464 Grm. oder 8,227 p.C.

Soubeiran u. Capitaine, üb. Weinsteinsäure. 439

II. 3,535 Grm. von einem andern löslichen Weinstein verloren:

Wasser 0,285 Grm. oder 8,06 p.C.

III. 2,872 Grm. eines dritten löslichen Weinsteins verloren:

Wasser 0,230 Grm. oder 8,008 p.C.

Angenommen, dass der Verlust bei dem löslichen Weinstein wie bei dem Brechweinstein 2 Aequivalente Wasser betragen müsste, so würde der Verlust 8,37 Procent sein, und der lösliche Weinstein kann in dieser Beziehung dem Brechweinstein *) gleichgestellt werden.

Gern hätten wir noch andre Beobachtungen bei analogen weinsteinsäuren Salzen angestellt. Es würde interessant gewesen sein, zu sehen, wie sich das einfache weinsteinsäure Antimonoxyd verhält. Es wollte uns aber nicht gelingen, dieses Salz im reinen Zustande zu erhalten. Die in den chemischen Werken angegebenen Verfahrungsarten erfüllen keineswegs ihren Zweck. Am besten gelang es uns noch, wenn wir eine Auflösung von Weinsäure mit Antimonoxyd sättigten, concentrirten und mit starkem Alkohol fällten. In diesem Falle aber entsteht gewiss noch ein Gemenge von Salzen in verschiedenem Zustande der Sättigung, und bei jeder Operation zeigte die Analyse in dem Producte verschiedene Mengen von Antimonoxyd. Wir haben zwar dargethan, dass dieses Salz, bei

*) Ich erhielt bei meinen früheren Versuchen sogleich einen vollkommen mit Borsäure gesättigten löslichen Weinstein. Dieses Mal hatten wir mit den grössten Schwierigkeiten bei Bereitung des reinen Salzes zu kämpfen. Setzt man das Waschen mit Alkohol nicht lange genug fort, so bleibt Borsäure beigemischt zurück. Setzt man das Waschen zu lange fort, so wird der lösliche gereinigte Weinstein zersetzt, indem ihm ein Theil der dazu gehörigen Borsäure entzogen wird. Das Beste ist, eine concentrirte Auflösung von löslichem Weinstein durch Alkohol zu fällen, Hitze anzuwenden und zu erwärmen, während man die niederfallende weichliche Substanz zerreibt. Zwei bis drei solcher Operationen reichen hin. Da der lösliche Weinstein nicht krystallisirbar ist und da seine Charaktere dem Anscheine nach durchaus nicht verändert werden, weder durch den Mangel noch durch den Ueberschuss von Borsäure, so kann man seine Reinheit nur durch die Analyse mittelst chromsauren Bleioxydes, oder durch Bestimmung der Wassermenge erkennen, die er bei Erhöhung der Temperatur verliert.

410 Soubeiran u. Capitaine, üb. Weinsteinsäure.

100° getrocknet, eine neue Menge Wasser verliert, wenn man seine Temperatur bis auf 250° steigert. Da wir aber nur mit gemengten Producten zu thun hatten, so hielten wir es für unnützig zu bestimmen, wie viel dieser Verlust betrug.

Der Verlust von 2 Atomen Wasser, welche der Brechweinstein beim Erhitzen bei 250° erleidet, leitete nothwendig die Chemiker, welche ihn in dieser Hinsicht beobachtet haben, auf den Schluss, dass er die Säure $C_8 H_8 O_{10}$ nicht enthalten kann. Es handelte sich darum, zu wissen, woher das Wasser entsteht, welches sich bei dieser Temperatur abscheidet. Liebig hat zwei Hypothesen aufgestellt. Nach der einen, welche er als unwahrscheinlich betrachtet, wäre dieses Wasser in der Weinsteinsäure fertig gebildet enthalten und hätte sich bei 250° abgeschieden. Nach der andern wäre ein Theil des Antimonoxydes reducirt worden, indem er mit dem Wasserstoff der Säure das bei dem Versuche entstehende Wasser bildete. Liebig giebt dieser theilweisen Reduction des Antimonoxydes den Vorzug, und er schloss darauf, dass man die wirkliche Anwesenheit einer im metallischen Zustande in Verbindung mit einer Sauerstoffsäure enthaltenen Basis nicht mehr für eine Hypothese ansehen dürfe.

Diese theilweise Reduction des Antimonoxydes, bei der zwei Drittel vom Antimon als Metall in eine Verbindung eingehen würden, während das übrige Drittel als Oxyd zurückbliebe, scheint keine grosse Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Die Versuche selbst sind ihr nicht günstig. Denn wenn man die Zersetzung des Brechweinsteines oder des löslichen Weinsteines mit Behutsamkeit vollends bewirkt, und so, dass man bloß die organische Substanz verkohlt, so findet man wirklich, dass in dem Rückstande Antimon, vielleicht metallisches, zurückbleibt, welches sich in verdünnten Säuren nicht auflöst, aber in dem kohligen Rückstande, den der lösliche Weinstein giebt, ist es unmöglich, eine Spur von Bor zu entdecken, weil dieser Körper schwieriger reducirbar ist als das Antimonoxyd.

Liebig betrachtet die Bildung der Oxalsäure und der wasserhaltigen Essigsäure bei der Zersetzung eines weinsteinsäuren Salzes durch einen Ueberschuss von Aetzkali als einen ganz schlagenden Beweis gegen die Präexistenz der 2 At. Was-

ser, welche sich aus dem Brechweinsteine abscheiden. Wenn man annimmt, sagt Liebig, dass die Weinsteinsäure 2 Atome fertig gebildetes Wasser enthält, so ist man auch zu der Annahme genöthigt, dass die als wasserfrei betrachtete Essigsäure entweder 1 Atom Wasser enthält, oder dass sie sich durch Hinzutreten eines Atomes Wasser bildet, welches in einen Zustand übergeht, worin es durch Basen nicht mehr ausgetrieben werden kann.

Liebig hielt es, wie man sieht, für unthunlich, anzunehmen, dass die Elemente des Wassers, welche als Wasser in der Weinsteinsäure existiren, sich, indem sie in die Essigsäure übergehen, in einem andern chemischen Zustande darin befinden können. Diess darf jedoch bei einer so starken Molecülärstörung, wie die ist, welche die Umwandlung der Weinsteinsäure in zwei verschiedene Säuren herbeiführt, nicht in Erstaunen setzen.

Wir wollten blos zeigen, dass die theoretische Reduction des Antimonoxydes, sowie die der Borsäure, kein zur Erklärung der Thatsachen durchaus nothwendiges Phänomen sind.

Man kann auf eine eben so einfache als leichte Weise die Zusammensetzung der Weinsteinsäure und der weinsteinsäuren Salze darstellen, indem man als Aequivalent der Säure feststellt



und annimmt, dass sich diese Säure immer mit 2 Aequivalenten Basis, Wasser oder Metalloxyd, vereinigt, wovon zwei Aequivalente stärker als die andern zurückgehalten werden.

Stellen wir durch T die Weinsteinsäure $C_8 H_4 O_8$ dar, so erhalten die weinsteinsäuren Salze folgende Zusammensetzung:

$T + 2 H_2 O + H_2 O H_2 O =$ krystallisirte Weinsteinsäure.

$T + 2 H_2 O + H_2 O KO =$ gereinigter Weinstein.

$T + 2 H_2 O + KO KO =$ neutrales weinsteinsäures Kali.

$T + 2 H_2 O + KO Na O =$ Seignettesalz.

$T + 2 H_2 O + PbO PbO =$ weinsteinsäures Bleioxyd.

Die bekannten basischen Salze sind folgende:

$T + 2 H_2 O + KOSb_2 O_3 =$ bei 100° getrockneter Brechweinstein.

$T + 2 H_2 O + KOFe_2 O_3 =$ weinsteinsäures Eisenoxyd-Kali.

$T + 2 H_2 O + KOBO_3 =$ löslicher Weinstein.

Wenn man, nach dem Trocknen dieser basischen Salze bei

100°, fortfährt, sie zu erhitzen, so wird das Krystallwasser ausgetrieben, aber wegen des Ueberschusses der Basis, erhält sich die Zusammensetzung der weinsteinsäuren Salze. Man kann es sich dann leicht erklären, warum die basischen weinsteinsäuren Salze die einzigen sind, welche 2 Atome Wasser in der Wärme verlieren können, da die andern keine Basis enthalten, welche sie ersetzen könnte. Diese Theorie kann eben so wenig als jede andere Anspruch darauf machen, als der wirkliche Ausdruck der Erscheinungen betrachtet zu werden. Wenigstens hat sie aber doch den Vortheil, auf eine einfache Weise den durch Versuche erhaltenen chemischen Resultaten hinsichtlich der Weinsteinsäure und der weinsteinsäuren Salze zu entsprechen.

Bei unsern Untersuchungen wollten wir durch directe Wirkung des Weinstens auf Antimonoxyd das basische Salz erhalten, das nach dem Vermuthen einiger Chemiker in der Mutterlauge des Brechweinsteins existirt. Wir stellten in dieser Hinsicht folgende Versuche an:

Wir liessen vierzig Stunden lang in einem Kolben 1 Aequivalent Weinsten (24,64 Grm.) und 2 Aequivalente Antimonoxyd (38,26 Grm.) in 400 Grm. Wasser sieden. Blos die Hälfte des Antimonoxydes löste sich auf, und die Flüssigkeit gab uns bis zuletzt gewöhnlichen Brechweinstein.

Die Erzeugung des nicht basischen weinsteinsäuren Antimonoxyd-Kali's gelang uns eben so wenig. Die Flüssigkeit gab uns immer abgesonderte Krystalle von Weinsten und Brechweinstein.

LXX.

Ueber das Terpentinöl.

Von

DEVILLE.

(*Compt. rend. Tom. IX, p. 704.*)

I.

Deville findet, dass das Terpentinöl zwei Oele liefert, welche dieselbe chemische Zusammensetzung, dieselbe Dichtigkeit im dampfförmigen und flüssigen Zustande besitzen, wie