

V.

*Versuche über die Wirkung der Schwefelsäure auf
Weingeist, nebst Prüfung der neu entdeckten
Schwefel-Weinsäure.*

(Eine Vorlesung, gehalten in der Königl. Akademie der Wiss.
zu München, am 9. Okt. 1819)

von

A. V O G E L.

Wenn im Gebiete der Chemie neue Versuche angekündigt werden, welche von großer Wichtigkeit zu seyn scheinen, und wenn diese Versuche auf ganz unerwartete Resultate hindeuten, so hat es für den Chemiker ein hohes Interesse, den neuen Gegenstand zu prüfen und sich mit dem Wesentlichen desselben vertraut zu machen, um wo möglich das Wahre von dem Unrichtigen zu unterscheiden.

Es sind beinahe 2 Jahre verflossen, als Hr. Dr. Sertürner seine Beobachtungen über die Verbindungen der Säure mit basischen und indifferenten Substanzen bekannt machte *), in welchem er die That-

*) S. Gilbert's Annalen der Physik B. 60 S. 33 und Trommsdorff's neues Journal der Pharmacie, B. 2 St. 1 S. 335.

Annal. d. Physik. B. 63. St. 1. J. 1819. St. 9. F

sache aufstellte, daß sich in einem Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist drei neue Säuren bilden, die er mit dem Namen erste, zweite und dritte Schwefel-Weinsäure (*acidum prot-oenothionicum*, *deuter-* und *trit-oenothionicum*) belegte.

Hr. Dr. Sertürner versprach dabei, die Fortsetzung seiner Arbeit zu liefern, was aber bis jetzt noch nicht geschehen ist; er mag es mir daher verzeihen, wenn ich, ohne ihm vorgreifen zu wollen, einige der von ihm angestellten Versuche wiederholte.

Ich darf es nicht mit Stillschweigen übergehen, daß ich in der Abhandlung des Hrn. Dr. Sertürner hin und wieder eine Sprache gefunden habe, welche mir dunkel geblieben ist; weswegen ich auf diese einzelnen Theile des Aufsatzes keine Rücksicht nehmen konnte.

1191

Hr. Prof. Gilbert hat sich außerdem schon die Mühe gegeben, der eben erwähnten Abhandlung Bemerkungen hinzu zu fügen, welche geeignet sind, auf einige Lücken in den kühnen Folgerungen des Verfassers aufmerksam zu machen.

Obgleich die Wirkung der Schwefelsäure auf organische Stoffe schon vielfältig von Fourcroy und Vanquelin *), von Hatchett **), von Chevreuil ***), von Link ****) und von mehreren andern geprüft

*) S. *Annales de chimie* B. 23 S. 186.

**) S. *Gehlen's Journal für Chemie und Physik* B. 1 S. 545.

***) S. *Annales de chimie* B. 73 S. 167.

****) S. *Schweigger's Journal der Chemie* B. 11 S. 250.

wurde, so verfolgte doch Hr. Sertürner diesen Gegenstand noch weiter, und stellte den Satz auf, daß sich die mineralischen Säuren mit Zucker, Gummi und Fettarten verbinden und mit ihnen eigenthümliche Säuren bilden.

Hr. Prof. Link in Berlin hatte indessen schon die Bemerkung gemacht, daß sich bei der Wirkung der Schwefelsäure auf Zucker, Gummi und Süßholz-Extract eine organische Säure erzeugt, welche er zu jener Zeit für Aepfelsäure erklärte.

Da die Versuche, das Verhalten der organischen Stoffe zu den mineralischen Säuren betreffend, noch ein weites Feld darbieten, so bemerke ich nur, daß ich mich vorläufig von der Thatfache überzeugt habe, daß die concentrirte Schwefelsäure mit geraspelttem Birkenholz wirklich eine Säure bildet, welche mit Bleioxyd und Baryt auflösliche Salze giebt, welche aber dennoch bei der letzten Zerlegung schwefelsaure Salze zurücklassen. Eben so verhielt es sich, als ich ein Gemenge von gleichen Theilen Lavendelöl und Schwefelsäure einige Stunden zusammen stehen ließ, und das Gemeng alsdann mit Bleioxyd neutralisirte, wobei sich ein sehr auflösliches Salz bildete, welches aber kein essigsaures Blei war.

Ich werde diese Versuche bei einer andern Gelegenheit weiter führen, wenn dies nicht von andern Chemikern geschehen sollte, und beschränke mich hier nur auf die gegenseitige Wirkung der Schwefelsäure mit Weingeist.

V e r s u c h e.

1. Gleiche Theile an Gewicht concentrirter Schwefelsäure und Alkohol von 0,798 spec. Gewicht, wurden langsam vermengt, und 8 Tage in einem verschlossenen Gefäße aufbewahrt. Die Flüssigkeit wurde alsdann mit ihrem doppelten Gewichte Wassers verdünnt, und in zwei gleiche Theile getheilt. Die eine Hälfte derselben neutralisirte ich mit frisch niedergeschlagenem kohlensaurem Baryt und die andere mit kohlensaurem Blei. Nachdem der schwefelsaure Baryt, so wie das schwefelsaure Blei durchs Filtrum abgefondert waren, fand sich, daß die klaren neutralen Flüssigkeiten Baryt- und Blei-Salz enthielten. Wurden die Auflösungen bis zur Trockne abgeraucht und die hinterbliebene Salzmasse noch etwas erwärmt, so gingen schwefligsaures Gas und ein schweres ätherisches Oehl in die Vorlage. Der auf den Boden gebliebene Rückstand war ein schwefelsaures Salz *).

2. Gleiche Theile Alkohol und Schwefelsäure (von jedem 2 Pfund) wurden in eine Retorte zum Kochen gebracht, bis kein Alkohol in die Vorlage mehr überging oder mit andern Worten, bis die Aetherbildung ihren Anfang nahm.

Alsdann ließ ich die Retorte erkalten und theil-

*) Eben so verhielt es sich, wenn ich die Schwefelsäure mit drei Theilen Alkohol vermengte, woraus hervorgeht, daß im *Elixir acidum Halleri* so wie im sogenannten *agua Rabelii* eine dermalen unbekannte Säure enthalten ist.

te die darin befindliche Flüssigkeit in drei gleiche Theile.

Das eine Drittel derselben brachte ich wieder in die Retorte und setzte das Kochen fort, bis die Hälfte des Aethers übergegangen war, das zweite wurde so lange gekocht, bis aller Aether übergegangen war und das dritte wurde nicht weiter erwärmt. Nun wurden die 3 eben genannten Flüssigkeiten mit kohlensaurem Blei neutralisirt.

Es ergab sich aus diesen Versuchen, daß diejenige Flüssigkeit, welche erhalten wurde, als die Aetherbildung bis zur Hälfte vollendet war, eine größere Menge Säure lieferte, als die beiden andern Flüssigkeiten.

5. Nachdem ich mich nun überzeugt hatte, daß die Flüssigkeiten vor und nach der Aetherbildung weniger Säure enthalten als diejenige, welche während der Operation geprüft wird, so konnte mir diese Thatsache zum Leitfaden dienen, um die Flüssigkeit in der Periode zu behandeln, wo sie die größte Menge von der problematischen Säure enthielt.

Man kann sich aber auch des Aether-Residnums, wenn dieses nicht zu weit verkohlt ist, bedienen, obgleich die Säure hier schon zum Theil wieder zerlegt ist.

4. Ich neutralisirte auch den Aether-Rückstand mit gut gewaschener und geschlemmter Kreide und erhielt nach Abscheidung des Gypses ein eigenthümliches krySTALLISIRTES Salz, wovon ich weiter unten die Beschreibung geben werde.

5. Durch Prüfung der eben erwähnten Blei-Baryt- und Kalk-Salze war ich zu der Gewissheit gelangt, daß sich bei der gegenseitigen Wirkung der Schwefelsäure und des Alkohols eine eigenthümliche Säure erzeugt.

Ich werde sie aus ihren salzigen Verbindungen rein darstellen und alsdann einige der Salze beschreiben, welche sie mit den Basen bildet.

Wenn die Verbindung, welche sie mit der Kalkerde liefert, nicht sehr geeignet ist, die Säure wegen der Auflöslichkeit des Gypses rein abzuscheiden, so bieten hingegen ihre Baryt- und Blei-Salze ein Mittel dar, sie im Zustande der Reinheit herzustellen.

Darstellung der Schwefel-Weinsäure.

a. Aus Schwefelweinsäurem Baryt.

Der Aether-Rückstand mit seinem Gewichte Wassers vermengt, wird so lange mit kohlensaurem Baryt, welcher zuvor mit etwas Wasser gemengt ist, versetzt, bis das blaue Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird. Man bringt die Masse auf benetzte Leinwand, und wenn nichts mehr abläuft, so wird die Flüssigkeit vom schwefelsäurem Baryt durch Hülfe der Presse abgefondert. Die vereinigten Flüssigkeiten werden noch bis zur Hälfte durchs Abrauchen concentrirt und so lange mit Schwefelsäure, welche mit ihrem Gewichte Wassers verdünnt ist, vermengt, bis sich kein Niederschlag mehr zeigt. Die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit enthält nun weder Schwefelsäure noch Baryt, wenn die Verhältnisse

gehörig getroffen sind, sondern die reine verdünnte Schwefel-Weinsäure.

b. Aus schwefelweinsäurem Blei.

Der Aether-Rückstand wird, wie oben, statt des Baryts durch kohlensaures Blei neutralisirt und das entstandene schwefelsäure Blei stark ausgepresst. Die Flüssigkeit wird langsam, beinahe bis zur Syrupconsistenz abgeraucht und nun muß man in die concentrirte und klare *) Auflösung so lange einen Strom von Schwefel-Wasserstoffgas streichen lassen, bis sich kein schwarzer Niederschlag mehr bildet. Hierzu wird nun freilich eine große Menge Gas erfordert, weil das Salz viel Bleioxyd enthält und eine basische Verbindung ist.

Wenn das Schwefel-Wasserstoffgas die Flüssigkeit nicht mehr trübt, wird sie vom Schwefel-Blei durchs Filtrum getrennt.

Sie war wasserhell, sehr schwer, von einem außerordentlich sauren Geschmack, und ich glaubte nichts weniger, als daß sie Schwefelsäure in Menge enthalten müßte, war aber sehr verwundert zu sehen, daß weder der salzsaure Baryt noch das eßigsaure Blei eine Trübung verursachten.

*) Es ist nothwendig, das weiße Pulver (schwefelsaures Blei) welches sich bei einem zu schnellen Abrauchen bildet, durchs Filtrum abzufondern, sonst würde man sogleich Schwefelsäure in der Flüssigkeit erhalten, indem auch das schwefelsaure Blei durch Schwefel-Wasserstoffgas zersetzt wird.

Concentration der Säure.

Durch Abrauchen auf dem Feuer konnte ich meinen Zweck nicht erreichen, die Säure zu concentriren, denn kaum war die Flüssigkeit ins Kochen gerathen, so hatte sich auch schon Schwefelsäure gebildet, welche in den Baryt- und Blei-Salzen einen beträchtlichen, in Säuren unauflöslichen Niederschlag bewirkte. Da also auf diesem Wege die Concentrirung nicht zu erhalten stand, so brachte ich die Flüssigkeit in eine flache Schale unter den Recipienten der Luftpumpe, wo sich auch ein offenes Gefäß mit concentrirter Schwefelsäure befand.

Eigenschaften der concentrirten Säure.

Nachdem sie einige Stunden im Vacuo gestanden hatte, erschien sie etwas dickflüssig und gleichsam öhlig, wie die concentrirte Schwefelsäure, jedoch nicht in einem so hohen Grade wie diese; sie trübte die Baryt- und Blei-Salze nicht, daher noch keine Schwefelsäure frei geworden war. Ihr specifisches Gewicht in diesem Zustand war 1,319.

Als sie wieder in das vorhin erwähnte Vacuum gebracht wurde, entwickelte sich nach einiger Zeit schwefeligaures Gas, und es blieb endlich concentrirte Schwefelsäure mit einigen Oehltropfen zurück.

Wenn die Säure im Vacuo bis zu einer specifischen Schwere von 1,319 gebracht ist, so kann man sie mit concentrirter Salpetersäure eine Zeit lang stehen zu lassen, ohne daß sie eine Zersetzung erleidet, bringt man aber das Gemenge ins Kochen, so füllt

sich der Kolben mit rothen Dämpfen an und es bleibt Schwefelsäure zurück.

Eben so verhält es sich mit allen Schwefelweinsäuren Salzen; durch sie wird die Salpetersäure beim Kochen zerlegt und es bleiben Schwefelsäure Salze zurück.

Die eben erwähnte Säure war zu verschiedenen Perioden *vor*, *während* und *nach* der Aetherbildung gewonnen.

Ich überzeugte mich bei dieser Gelegenheit, daß unter ihr und ihren Salzen kein wesentlicher Unterschied Statt findet, daher ich keinen Grund habe, mit Hrn. Dr. Sertürner eine erste, zweite und dritte Schwefel-Weinsäure anzunehmen.

Obgleich nun die Schwefel-Weinsäure selbst in ihrem concentrirten Zustande kein Zeichen von Schwefelsäure giebt, so kann man sie doch nicht sehr lange in diesem Zustande der Reinheit aufbewahren; denn als ich sie nach Verlauf von 14 Tagen wieder prüfte, wurden das essigsäure Blei und der salzsäure Baryt davon getrübt; es hatte sich also hier schon Schwefelsäure gebildet.

Das metallische Eisen und vorzüglich das Zink werden von der Säure unter lebhaftem Aufbrausen von Wasserstoffgas aufgelöst.

Schwefel-weinsäure Salze.

Es liegt in der Natur der Sache, daß man diejenigen Salze, deren Grundlagen mit der Schwefelsäure ein unauflösliches Salz, und mit der Schwe-

fel-Weinsäure ein auflösliches Salz bilden, leicht dadurch gewinnen kann, daß man den Aether-Rückstand durch eine solche Basis neutralisirt.

Mit Bleioxyd und kohlensaurem Baryt erreicht man hier ganz den Zweck; die Kalkerde giebt kein so reines Resultat, indem der schwefelsaure Kalk etwas auflöslich ist, daher das neue Salz, wie schon weiter oben angeführt ist, immer Spuren von Gyps zeigt. Alle übrigen Salze müssen auf dem direkten Wege, durch die Verbindung der freien Säure mit den Basen hervorgebracht werden.

a. Schwefel - weinsaurer Kalk.

Nachdem das mit 2 Theilen Wasser verdünnte Aether-Residuum mit geschlemmtem kohlensauren Kalk gesättigt ist, wird die Flüssigkeit filtrirt, der Rückstand ausgepresst, und die beiden vermengten Auflösungen werden langsam auf dem Sandbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgeraucht.

Sollte die Auflösung beim Abrauchen durch etwas Gyps getrübt worden seyn, was bei einem starken Kochen wohl geschehen könnte, so muß sie noch ein Mal filtrirt werden. Nun wird sie in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt, wo das Salz nach einigen Tagen krySTALLISIRT.

Die KrySTALLE sind länglich vierseitige Tafeln mit zugespitzten Ecken, welche an der Luft beständig sind; ist das Salz aber nicht krySTALLISIRT, sondern in Masse angeschossen, so zieht es die Feuchtigkeit an.

Die KrySTALLE haben einen süßlichen Geschmack,

lösen sich leicht im Wasser auf und sind auch im Weingeist auflöslich.

Ins Vacuum neben ein offenes Gefäß mit Schwefelsäure gebracht, verlieren sie ihr KrySTALLIFICATIONS-Wasser und werden ganz undurchsichtig.

Der krySTALLisirte schwefel-weinsäure Kalk in einen glühenden Platintiegel geworfen, entzündet sich und brennt mit lebhafter Flamme, die Masse wird schwarz und bei fortgesetztem Glühen wieder weiß. Es bleibt schwefelsaurer Kalk zurück.

Wird das Salz in die Retorte gebracht und langsam erwärmt, so blähet es sich, vermöge seines KrySTALLIFICATIONS-Wassers auf, wird schwarz, und nun geht ein empyreumatischer Aether über, nebst einem weißen, schweren, im Wasser unter sinkenden Oehl, welches zwar mit dem Geruch des sogenannten Oleum vini vieles gemein hat, jedoch die Leichtigkeit desselben nicht besitzt.

Es geht endlich schwefligsaures Gas über, die Salzmasse in der Retorte wird ganz schwarz und besteht aus Kohlenpulver und schwefelsaurem Kalk.

b. Schwefel - weinsaurer Baryt.

Das Residuum des Schwefeläthers wird mit kohlen-säurem Baryt vollkommen gesättigt und die Masse unter die Presse gebracht. Die filtrirte Flüssigkeit wird langsam abgeraucht und alsdann in einer flachen Porcellan-Schale an die Luft gestellt. Nach einigen Tagen bilden sich KrySTALLE. Sie waren weiß, sehr glänzend und durchsichtig. Man bemerkt in

der Salzmasse viele regelmässige Kryrstalle, bestehend in länglich prismatischen Tafeln, welche an den kürzern Seitenkanten mit schiefer Endfläche, an den längern dagegen mit 2 Flächen zugeshärft sind.

Sie sind unveränderlich an der Luft, wenn letztere nicht gar zu feucht ist.

Vor dem Löthrohr werden sie schwarz, wobei sich ein Geruch von Aether und schwefliger Säure entwickelt. Bei fortgesetzter Wirkung des Löthrohrs bleibt ein milchweisses Email zurück, welches sich wie schwefelsaurer Baryt verhält.

Der schwefel - weinfaure Baryt ist sehr auflöslich im Wasser und nur sehr wenig im absoluten Alkohol. Ich wusch die feingeriebenen Kryrstalle zu wiederholten Malen mit absolutem Weingeist. Meine Absicht hierbei war zu sehen, ob das Oehl dem Salze nur mechanisch anhängt und in diesem Fall würde es vom Alkohol aufgelöst werden; ich konnte aber im Alkohol keine Spur von Oehl finden.

Das mit Alkohol gewaschene und getrocknete Salz wurde beim Erwärmen in der Retorte eben so schwarz als dasjenige, welches nicht gewaschen war und lieferte außer der empyreumatischen ätherischen Flüssigkeit ein weisses schweres Oehl. Ich glaube daher schliessen zu dürfen, daß das Oehl dem Salze nicht mechanisch anhängt, sondern chemisch mit ihm verbunden ist.

Wird das Salz in der Retorte langsam erwärmt, so schmelzt es nicht, verkohlt sich aber und es geht ein schweres weisses Oehl in die Vorlage.

In einen glühenden Platintiegel geworfen brennt es mit lebhafter Flamme, und es bleibt schwefelsaurer Baryt zurück.

c. Schwefel weinsaures Blei.

Das Salz wurde ebenfalls wie die beiden erstern dadurch bereitet, daß der mit Wasser verdünnte Aether-Rückstand durch kohlensaures Blei neutralisirt wird.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde bei einer gelinden Wärme im Sandbade abgeraucht. Wenn die Auflösung vollkommen neutral ist, so wird sie durch ein leichtes Aufwallen nicht zersetzt, erhält man sie aber eine Zeit lang im Kochen, so setzt sich ein weißes Pulver ab, welches schwefelsaures Blei ist. Auch bedeckt sich die Auflösung, wenn man sie lange an der Luft stehen läßt, mit einer weißen Salzhaut von kohlensaurem Blei.

Durch einen Strom von kohlensaurem Gas wird in der Auflösung ebenfalls kohlensaures Blei niedergeschlagen.

Die concentrirte Auflösung scheint das Salz im basischen Zustande zu enthalten, denn sie wird durch einen Zusatz von destillirtem Wasser getrübt. Wird die Auflösung in ein warmes Zimmer gesetzt, so bleibt eine weiße Salzmasse zurück, welche die Feuchtigkeit der Luft so stark anzieht, daß sie in kurzer Zeit gänzlich flüchtig wird.

Wird das trockne neutrale Salz in einer Retorte erwärmt, so geht ein weißes im Wasser zu Bo-

den sinkendes Oehl über, ferner eine nach Aether riechende brennbare Flüssigkeit und schwefelhaftes Gas.

Späterhin geht freie Schwefelsäure in die Vorlage und es bleibt schwefelhaftes Blei mit etwas Kohlenpulver vermengt in der Retorte zurück.

Das schwefel - weinfaure Blei erfordert kaum die Hälfte seines Gewichts Wasser zur Auflösung und ist auch in Alkohol sehr auflöslich.

d. Schwefel - weinfaures Kali.

Ich habe es auf directem Wege bereitet, indem ich eine Auflösung von Kali durch reine Säure neutralisirte und die Auflösung langsam abrauchte. Regelmäßige Krytalle erhielt ich nicht, aber ein Salz in glänzenden Schuppen, welches mit der Boraxsäure viel Aehnlichkeit hatte, auch fettartig wie Talk anzufühlen war. Sein Geschmack ist süßlich, es löst sich leicht in Wasser auf, kommt bei einer gelinden Wärme in einen vollkommenen Fluß, und brennt mit Flamme, wenn es in einen glühenden Platintiegel geworfen wird. Nachdem die verkohlte Masse durchs Glühen wieder weiß geworden ist, bleibt schwefelhaftes Kali zurück.

e. Schwefel - weinfaures Natron.

Ich vermengte eine concentrirte Auflösung von schwefelhaftem Natron mit einer Auflösung von schwefel - weinfaurem Blei oder Baryt bis sich kein weißer Niederschlag mehr zeigte.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde langsam auf dem Sandbade abgeraucht, ohne sie indessen ins Kochen zu bringen *).

Läßt man sie an der Sonne abrauchen, so bleibt eine undurchsichtige körnige Masse zurück, welche dem Blumenkohl sehr ähnlich ist.

Ich löste die Masse in wenig heißem Wasser wieder auf und setzte die Schaafe in ein kühles Zimmer.

Nach 12 Stunden hatten sich glänzende durchsichtige Krysfalle gebildet, welche in dünnen sehr breit gedrückten sechsseitigen Tafeln bestanden.

Der Geschmack derselben war süßlich, und dieser süße Geschmack scheint überhaupt ein Charakter zu seyn, welcher den schwefel - weinsäuren Salzen angehört.

In einen glühenden Platintiegel geworfen, wird das schwefel - weinsäure Natron schwarz, brennt mit Flamme und es bleibt endlich schwefelsäures Natron zurück.

Die Krysfalle verwittern an der Luft, aber bei weitem nicht in dem Maafse als das schwefelsäure Natron.

f. Schwefel - weinsäures Kupfer.

Es wurde auf dem directen Wege bereitet, indem ich kohlenäures Kupfer in Schwefel - Wein-

*) Die Flüssigkeit erträgt es nicht ins Kochen gebracht zu werden, es bildet sich in diesem Fall Schwefelsäure.

säure auflöste. Das Salz krystallisirt beim gelindem Abrauchen in blauen vierseitigen Tafeln mit zugespitzten Ecken, welche sehr auflöslich in Wasser sind und sich auch in Weingeist auflösen.

Im glühenden Platintiegel brennt das Salz mit Flamme, und es bleibt schwefelsaures Kupfer zurück.

g. Schwefel - weinsaures Eisen.

Das metallische Eisen wird von der Säure unter Aufbrausen von Wasserstoffgas aufgelöst. Die Auflösung ist farblos, hat einen süßlichen Geschmack und wird durch salzsauren Baryt nicht niedergeschlagen.

Das schwefel - weinsaure Eisen - Oxydul krystallisirt in gelben vierseitigen Prismen, welche sehr auflöslich in Wasser sind und auch in Weingeist sich auflösen. Die Auflösung dieses Salzes wird von den kautistischen Kalien *grün* niedergeschlagen, und von dem blausauren Eisenkali hellblau; das Metall befindet sich also in der Auflösung als Oxydul.

Die Galläpfeltinktur zeigt nicht sogleich das Eisen in der Auflösung an, nur nach Verlauf von einigen Minuten geht sie in die schwarze Farbe über.

Die gelben Kryalle verwittern an der Luft und verlieren nach einigen Tagen ihre Durchsichtigkeit.

Obgleich die Schwefel-Weinsäure sich plötzlich durch die Wärme und nach einiger Zeit schon ander Luft zersetzt und in freie Schwefelsäure übergeht, wie wir gleich anfangs in dieser Abhandlung gesehen haben, so verhalten sich doch die schwefel-weinsäuren Salze in dieser Hinsicht ganz anders. Ich habe nämlich nicht bemerkt, daß sich in den Salzen durch Ausstellen an der Luft Schwefelsäure erzeugt. Einige von ihnen können sogar (wenn sie neutral sind) ziemlich lange gekocht werden, wie z. B. das schwefel-weinsäure Blei ohne eine Zersetzung zu erleiden. Nur in dem Fall, wenn die Auflösungen in sehr concentrirtem Zustande sind, werden sie leicht durch das Kochen zerlegt.

li

Analogie der Schwefel Weinsäure mit der Unter-Schwefelsäure.

Ich verschaffte mir die Unter-Schwefelsäure (acide hypo-sulfurique) auf die von Gay-Lussac und Welter angegebene Weise, indem ich einen Strom von schwefligsaurem Gas in benetztes Mangan streichen ließ, die filtrirte Flüssigkeit mit Barytwasser niederschlug und die durch langsames Abrauchen erhaltenen Krysalte des unter-schwefelsäuren Baryts in wenig Wasser wieder auflöste und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzte *).

*) S. Annales de chimie et physique T. 10 S. 312: 1819.

Annal. d. Physik. B. 65. St. 1. J. 1819 St. 9. G

Die Schwefel-Weinsäure hat mit der Unter Schwefelsäure folgende Eigenschaften gemein:

Beide stellen weiße sehr saure Flüssigkeiten dar, welche nicht durchs Kochen zur Concentration gebracht werden können, ohne daß sie in Schwefelsäure übergehen.

Beide können im Vacuo der Luftpumpe bis zu einem gleichen Grade concentrirt werden und bilden mit den erdigen, alkalischen und metallischen Basen auflösliche Salze, welche mit einander die größte Aehnlichkeit haben. Beide Säuren werden bei einer niedrigen Temperatur durch die Salpetersäure nicht plötzlich zerlegt; so bald aber das Gemeng der Salpetersäure mit einer dieser beiden Säuren ins Kochen gebracht wird, so bilden sich rothe Dämpfe und es wird Schwefelsäure erzeugt. Mit den Salzen dieser beiden Säuren verhält sich die Salpetersäure auf die nämliche Weise.

Der Unterschied, welcher unter ihnen Statt findet, besteht darin, daß die Schwefel-Weinsäure so wie deren Salze ein flüchtiges Oehl enthalten, welches bei einer hohen Temperatur theils entweicht, theils zerlegt wird, daher schwefelsaures Salz und Kohle zurück bleiben, die unter-schwefelsauren Salze geben hingegen beim Glühen kein Oehl sondern lassen, wie jene, ein weißes schwefelsaures Salz zurück.

Aus dem Zusammenreihen aller von mir über diesen Gegenstand angestellten Versuche finde ich mich bewogen, der Meinung des Hrn. Dr. Sertürner in so fern vollkommen beizustimmen, daß sich durch das

Einwirken der Schwefelsäure auf Weingeist eine Säure bildet, welche bisher im System der Chemie nicht anerkannt wurde, und welche Hr. Sertürner mit dem Namen *Schwefel-Weinsäure* belegt hat; ich weiche aber darin von ihm ab, daß ich diese Säure nicht für eine eigenthümliche und neue Säure, sondern für die Hypo-Schwefelsäure, welche mit einem Oehl verbunden ist, halte.

Die Versuche des Hrn. Sertürner scheinen mir aber dessen ungeachtet von großer Wichtigkeit zu seyn, weil sie eine dunkle Theorie wieder zur Sprache bringen, und zugleich auf eine genügende Weise darthun, daß die von Fourcroy und Vauquelin aufgestellte Theorie der Aetherbildung auf einem falschen Satze beruht.

Der eben genannten Aether-Theorie sind indessen schon früher von Hrn. Dabit in Nantes Einwürfe gemacht; er erklärt sich hierüber, indem er sagt, daß die Schwefelsäure mit Weingeist behandelt, etwas von ihrem Sauerstoff verlieren kann, ohne deswegen in schweflige Säure überzugehen, oder daß sich eine Substanz bildet, welche zwischen der Schwefelsäure und schwefligen Säure ihren Platz hat, *substance intermediaire entre l'acide sulfurique et l'acide sulfureux* *).

Fourcroy und Vauquelin hatten bekanntlich den Satz aufgestellt, daß die Schwefelsäure dem Wein-

*) S. *Annales de Chimie* B. 34 S. 300 und 311, und B. 43 S. 101.

geist Wasserstoff und Sauerstoff entziehe, wodurch Wasser gebildet werde, und daß die Schwefelsäure selbst, während der Aether-Bildung gar keine Zersetzung erleide. Hr. Dabit behauptet hingegen, daß die Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffs abgiebt und dadurch den Charakter einer besondern Säure annimmt.

Er ging sogar so weit, einige Salze dieser neuen Säure zu beschreiben, aber seine Einwürfe fanden zu jener Zeit keinen Eingang, und wurden von Fourcroy und Vauquelin durch einen lakonischen Bericht für unbefriedigend erklärt; die Versuche des Hrn. Dabit sind daher unbeachtet geblieben, und mögen in Frankreich wohl schon längst in Vergessenheit gerathen seyn, denn auch bei der Entdeckung der Unter-Schwefelsäure ist ihrer keine Erwähnung geschehen.

Wenn sich Hr. Dabit durch seine Versuche das Zutrauen der Chemiker erworben hätte, so würden wir schon vor 20 Jahren mit der Unter-Schwefelsäure der HH. Gay-Lussac und Welther genauer bekannt geworden seyn.

Dem sey nun wie ihm wolle, die Entdeckungs-Periode der Unter-Schwefelsäure liegt mir nicht ob zu untersuchen, der Geschichtschreiber des chemischen Wissens mag dies gehörig aufklären. Das geht aber entschieden aus Sertürner's und aus den angeführten Versuchen hervor, daß es sich mit der Aether-Bildung nicht so verhält, wie Fourcroy und Vauquelin angegeben haben. Die Schwefelsäure

selbst giebt einen Theil ihres Sauerstoffs her, welcher sich mit einem Antheil Wasserstoff des Alkohols zu Wasser verbindet, und der Gegenstand ist aus den angegebenen Gründen einer neuen Bearbeitung werth.

S c h l u ß .

Aus den angeführten Versuchen lassen sich folgende Hauptresultate ableiten:

1. In einem Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure und Weingeist findet ohne Zuthun der äußern Wärme eine gegenseitige Zersetzung Statt.

2. Eben so verhält es sich mit einem Gemenge von 1 Theil Schwefelsäure und 5 Theilen Weingeist. In beiden Fällen tritt die Schwefelsäure an den Weingeist Sauerstoff ab, und es entsteht eine eigenthümliche Säure.

3. Diese Säure ist in dem Elixir acidum Halleri und in der Aqua Rabelii enthalten.

4. Die nämliche Säure erzeugt sich während der Aetherbildung und ist von Hrn. Sertürner *Schwefelweinsäure*, acidum oenothionicum genannt worden, wovon er drei Modifikationen annimmt.

5. Es giebt nur eine *Schwefel-Weinsäure*, die sich immer gleich ist, das Gemeng mag nun *vor*, *während* oder *nach* der Aether-Bildung untersucht werden.

6. Die Säure kann leicht aus dem Aether-Resi-

duum dadurch gewonnen werden, daß man es mit kohlenfaurem Blei oder Baryt neutralisirt, und die erstere filtrirte Flüssigkeit durch Schwefel-Wasserstoffgas und letztere durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt.

7. Die reine Säure ist eine weiße sehr saure Flüssigkeit, welche durchs Aufkochen in Schwefelsäure verwandelt wird und ein schweres ätherisches Oehl fahren läßt.

8. Sie zersetzt die Salpetersäure mit Hülfe der Wärme.

9. Mit den Erden, Alkalien und Metalloxyden bildet sie auflösliche Salze, welche einen süßlichen Geschmack haben und mit Flamme brennen.

10. Durch ein langsames Erwärmen geben die trocknen Salze ein schweres ätherisches Oehl und schwefligsaures Gas, sie werden schwarz und es bleibt zuletzt ein schwefelsaures Salz zurück.

11. Die Schwefel-Weinsäure hat die größte Aehnlichkeit mit der neuentdeckten Unter-Schwefelsäure und unterscheidet sich nur dadurch von der letztern, daß sie mit etwas schwerem ätherischen Oehl chemisch verbunden ist, wodurch sie zur Täuschung über ihre zusammengesetzte Natur Veranlassung gegeben haben mag.

12. Die Salze, welche die Schwefel-Weinsäure und die Unter-Schwefelsäure mit den Basen darstellen, sind sich unter einander ganz gleich. Beide sind auflöslich, werden durch Salpetersäure oder

durch eine erhöhte Temperatur in schwefelsaure Salze zerlegt.

13. Die Schwefelsäure wird außer dem Weingeist, noch durch andere Stoffe aus dem organischen Reiche in Unter-Schwefelsäure zerlegt.

14. Da es erwiesen ist, daß die Schwefelsäure durch den Weingeist Sauerstoff verliert, ohne in schweflige Säure überzugehen, so wird die Aether-Theorie der HH. Fourcroy und Vauquelin dadurch abgeändert, und der Gegenstand verdient, daß man ihn in dieser Hinsicht einer neuen Bearbeitung unterwerfe.
