

Ueber die Bildung des Schwefeläthers;

von

Dumas und Boullay d. j. *).

Die Versuche von den Herrn Dabit, Sertürner, Vogel und Gay-Lussac haben dargethan, daß bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol, behufs der Aethererzeugung, eine neue Säure sich bilde, welche der Unterschwefelsäure ähnlich ist, durch ihr stetes Verbundenseyn mit einem ätherischen Oele aber davon abweicht. Fourcroy und Bauquelin haben diese Säure bei ihrer Theorie der Aetherbildung übersehen, weshalb diese von mehreren Chemikern für unrichtig erklärt wurde. Andere glauben, daß diese Theorie wohl einige Abänderungen erleiden, in der Hauptsache aber unangefochten bleiben werde.

Wir haben eine genaue Untersuchung des Alkohols, des Schwefeläthers und der bei der Bildung dieses Aethers entstehenden Produkte unternommen, und glauben aus diesen Versuchen schließen zu können, daß wenn auch F. und B. das Daseyn der Unterschwefelsäure nicht bemerkten und sich über die Erzeugung des Weinöls irren konnten, doch die Ursache, der sie die Bildung des Aethers zuschreiben, die richtige bleibt.

Zerlegung des Alkohols. Höchst reiner und wasserfreier Alkohol, welcher eine Dichte von 0,7915 hatte und bei 76° C. kochte, fanden wir zusammengesetzt aus:

beobachtet, berechnet nach Gay-Lussac.

Kohlenstoff	. . . 52,57	52,28
Wasserstoff	. . . 13,31	13,02
Sauerstoff	. . . 34,51	34,70
	<hr/>	
	100,29	100,00

*) Annales de Chim. et de Phys. XXXVI. p. 29. 26. B r.

Der Alkohol ist hiernach, wie Hr. Gay-Lussac gezeigt hat, eine Zusammensetzung aus gleichen Volumen Doppelt-Kohlenwasserstoff und Wasserdampf.

Zerlegung des Aethers. Alkohol- und wasserfreien Aether, welcher bei 20° C. eine Dichte von 0,713 hatte und bei 34° C. unter einem Drucke von 0,745 zum Sieden kam, fanden wir zusammengesetzt aus:

	beobachtet,	berechnet.
Kohlenstoff . . .	65,05 . . .	64,96
Wasserstoff . . .	13,85 . . .	13,47
Sauerstoff . . .	21,24 . . .	21,57
	<hr style="width: 60%; margin: 0 auto;"/>	
	100,14.	100,00.

Wie bei der Analyse des Alkohols findet sich auch hier ein kleiner Ueberschuß von Wasserstoff, der Aether kann aber dennoch als eine Zusammensetzung von einem Volumen Doppelt-Kohlenwasserstoffgas und einem halben Volumen Wasserdampf angesehen werden, wie auch die Versuche von Saussure und Gay-Lussac gezeigt haben.

Zerlegung des Weindls. Das analysirte Weindl war vom Aether durch Destillation abgetrennt; da es nur bei einer höheren Temperatur siedet, so bleibt es fast ganz in der Retorte zurück. Man ließ es sieden, bis ein Theil übergegangen war und destillirte es darauf über Chlorcalcium und etwas Kali. So dargestellt hatte es eine Dichte von 0,9174 bei 10,5° C.

Dieses Weindl bestand aus:

		berechnet.
Kohlenstoff . . .	88,36 . . .	88,30 . . . 88,94
Wasserstoff . . .	11,64 . . .	11,20 . . . 11,06
	<hr style="width: 60%; margin: 0 auto;"/>	
	100,00 . . .	100,00 . . . 100,00.

Das berechnete Resultat wurde durch die Annahme, daß das Weindl aus 4 Vol. Kohlendampf und 3 Vol. Wasserstoff bestehe, erhalten; eine sehr einfache Zusammensetzung, die aber von allen bis jetzt bekannten Arten Kohlenwasserstoff verschieden ist.

Zerlegung des schwefelweinsauren Baryts.

Wir erhielten bei unsern Versuchen:

53,30	. . .	54,00	schwefelsauren Baryt	}
14,65	. . .	14,85	schweflige Säure	
11,32	. . .	10,33	Kohlenstoff	}
1,46	. . .	1,39	Wasserstoff	
19,51	. . .	20,00	Wasser	

100,04 . . . 100,57.

Die flüchtige Substanz würde bestehen, in 100, aus:

Kohlenstoff 88,37

Wasserstoff 11,63.

Dieses ist die Zusammensetzung des Weindls, und der schwefelweinsaure Baryt besteht hiernach aus 1 Atom unterschwefelsauren Baryt, 2 Atom Weindl und 5 At. Wasser = $Ba \overset{\cdot\cdot}{S}^2 + 2H^3C^4 + 5 Aq.$, wie folgende Vergleichung beweist.

	Versuch.	berechnet.
Unterschwefel. Baryt	68,40	. . 67,57
Weindl	. . 12,25	. . 12,27
Wasser	. . 19,65	. . 20,36.

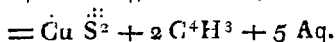
Zerlegung des schwefelweinsauren Kupferoxyds.

Dieses Salz wurde durch Zersetzung des neutralen schwefelweinsauren Baryts mit schwefelsaurem Kupfer dargestellt. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab, durch Abbrauchen bis zur Syrupconsistenz, eine krystallinische Masse, die zwischen Josephpapier getrocknet, ein grünliches Salz in krystallinischen Körnern darstellte.

Die Analyse ergab :

Kupferoxyd	.	.	21,40
Unterschwefelsäure	.	.	58,98
Kohlenstoff	.	.	12,42
Wasserstoff	.	.	1,61
Wasser	.	.	25,59
			100,00.

Dies Resultat entspricht der Formel:



Man hat nämlich

	erhalten,	berechnet.
Unterschwefels. Kupferoxyd	60,58 . . .	60,83
Weinöl	14,03 . . .	14,72
Wasser	25,59 . . .	24,45
100,00 . . .		100,00.

Zerlegung des doppelt-schwefelweinsäuren Bleoxydes. Dies Salz erhält man durch Sättigen des Aetherrückstandes mit kohlen-säurem Bleoxyd. Es reagirte sauer, selbst wenn das Sättigen mit einem großen Ueberschuß von kohlen-säurem Blei bei der Siedhize vorgenommen wird. Mit Bleoxydhydrat kann man es neutralisiren und selbst alkalisch machen; da aber diese Salze Gemenge verschiedener Sättigungsstufen seyn können, so haben wir das saure Salz zur Analyse vorgezogen, und erhalten:

- 31,49 Bleoxyd,
- 40,71 Unterschwefelsäure,
- 15,80 Kohlenstoff,
- 1,67 Wasserstoff,
- 12,33 Wasser,

welches die Formel giebt $= \text{Pb } 2 \overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 4 \text{H}^3\text{C}^+ + 5 \text{Aq.}$

Man hat nämlich:

	beobachtet,	berechnet.
Unterschwefelf. Bley	72,20	72,07
Weinöl	15,47	15,27
Wasser	12,53	12,66
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des Oels, welches sich in den Schwefelweinsäuren Salzen findet, ist den des Weinöls offenbar gleich. Es zeigt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

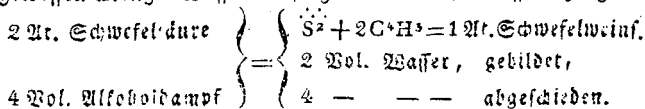
	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
Oel des Schwefelweinsäuren Baryts	88,58	11,42
dasselbe	88,14	11,86
Oel des Schwefelweinsäure Kupferoxydes	88,53	11,47
— — — Bleyoxydes	89,50	10,80
Mittel	<hr/>	<hr/>
	88,61	11,38
Weinöl berechnet	88,94	11,06

Bei dieser Identität kann man die Zusammensetzung der Schwefelweinsäure leicht festsetzen. Da nämlich das Weinöl vom Doppelt-Kohlenwasserstoff dadurch unterschieden ist, daß es auf 4 Vol. Kohlenstoff 1 Vol. Wasserstoff weniger enthält, so müssen 2 Atome Schwefelsäure, indem sie 1 Atom Sauerstoff verlieren, um in Unterschwefelsäure überzugehen, 4 Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff zu Weinöl umbilden. Man hat demnach für die Zusammensetzung der Schwefelweinsäure, im trocknen Zustande, angenommen: 1 At. Unterschwefelsäure, 8 At. Kohlenstoff und 6 Atome Wasserstoff, oder $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2 + 2\text{H}^3\text{C}^4$.

Diese Zusammensetzung giebt:

		auf 100 berechnet.
1 At. Unterschwefelsäure	= 902,32	72,70
8 — Kohlenstoff	= 301,52	24,28
6 — Wasserstoff	= 37,50	3,02
1 Atom Schwefelweinsäure	<hr/>	<hr/>
	1241,14.	

Die Theorie der Aetherbildung wird also sehr einfach: Säure und Alkohol theilen sich in zwei Theile, wovon der eine Weinsöl und Unterschwefelsäure, nebst der Bildung einer gewissen Menge Wasser in folgendem Verhältnisse erzeugt:



Der andere Theil der Säure und Alkohol erzeugen durch ihre Reactionen verdünnte Säure und Aether.

Nach den Versuchen von Hrn. Vogel findet sich unmittelbar vor dem Erscheinen der schweflichten Säure eine größere Menge Schwefelweinsäure in den Aetherrückständen als vor und nachher, woraus folgt, daß sich diese Säure unter denselben Umständen, wie der Aether, bildet, und daß man, wie schon Hr. Gay-Lussac angenommen hat, ihrer Zerlegung durch die Wärme die Entstehung der schweflichten Säure und des Weinsöls zuschreiben muß.

Wenn Braunssteinhyperoxyd oder Chromsäure dem gewöhnlichen Gemenge zur Aetherbildung zugesetzt wird, so verlieren diese einen Theil Sauerstoff durch Bildung von Wasser und Weinsöl, ohne daß dabei Unterschwefelsäure erzeugt wird. Es ist also die Bildung dieser Säure zur Aethererzeugung nicht durchaus erforderlich. Auch scheint die Produktion des Weinsöls bei der Aetherbildung nicht all-gemein nothwendig zu seyn, weil nach Hrn. Desfosse durch Fluor-Borsäure Aether ohne Weinsöl erzeugt wird. Könnte deshalb die Fluor-Borsäure zum billigen Preise dargestellt werden, so würde ihre Anwendung vor allen den Vorzug verdienen, denn beim Zusatz von Braunssteinhyperoxyd oder Chromsäure bildet sich zwar keine Unterschwefelsäure, das Weinsöl aber würde sich während der ganzen Destillation bilden, da es beim gewöhnlichen Verfahren nur das letzte Destillat verunreinigt.

Die Unterschwefelsäure scheint bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf organische Substanzen sich sehr häufig, wenn nicht immer, zu bilden. So hat Herr Faraday bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphthalin eine Säure erhalten, die er für eine Verbindung der Schwefelsäure mit Naphthalin ansieht. Nach den Herren F. und Hannel gehen 2 Atome Schwefelsäure eine einfache Verbindung mit der vegetabilischen Substanz ein, worin diese eins der Atome der Säure sättigt, so daß die Schwefelsäure durch das Naphthalin die Hälfte ihrer Sättigungs-Capacität verloren hat. Nach den Hrn. Gay-Lussac und Vogel verlieren die zwei Atome Schwefelsäure ein Atom Sauerstoff und die vegetabilische Substanz zwei Atome Wasserstoff, wodurch Wasser, Unterschwefelsäure und eine neue vegetabilische Substanz gebildet werden. Um für eine dieser Ansichten entscheiden zu können, müßte man wissen, ob dieses letztere Atom Wasser ohne Zersetzung der Salze abgeschieden werden kann oder nicht.

Der schwefelweinsäure Baryt, welchen wir analysirt haben, würde nach der Hypothese von Hrn. Faraday ungefähr 16 pCt. und nach der von G. & L. 20 pCt. enthalten. Wir haben 100 Theile dieses Salzes bei einer Temperatur von 150 — 160° im luftleeren Raume hingestellt. Der Verlust betrug 19 pCt., ehe das fettige Ansehn, die einzige Anzeige der Delabscheidung, sich zeigte; wird die Temp. höher, so scheidet sich auch das Del ab, das Salz wird teigicht und der Verlust übersteigt bald 20 pCt. *), welches einige Zweifel über die Resultate dieses Versuchs läßt.

*) Faraday befand sich in einem günstigeren Falle als wir, um diese Frage zu entscheiden, weil ihm seine Schwefelnaphthalinsäure wasserleere Salze gab. Wenn er aufmerktsamer auf seine Versuche gewesen wäre, so würde er bemerkt haben, daß sie entweder nicht genau sind,

Nach allen diesen Thatsachen und nach den Betrachtungen, die sich aus den Eigenschaften der Schwefelweinsäure *) folgen lassen, scheinen uns die in dieser Abhandlung ange-

oder ein seiner Meinung entgegengesetztes Resultat geben. Sie zeigen wirklich einen Gewichtsüberschuß, welcher genau der Menge Sauerstoff entspricht, die zur Umbildung der Unterschwefelsäure, die man in den untersuchten Salzen als vorhanden annehmen könnte, in Schwefelsäure erforderlich ist, wie folgende Vergleichung darthut.

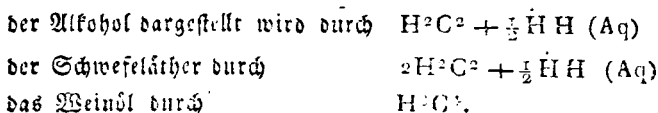
	Durch F. gefundenes,	corrigirtes Resultat.
Waryt	27,57 . . .	27,57
Schwefelsäure	30,17 . . .	27,15
Kohlenstoff	41,90 . . .	41,90
Wasserstoff	2,877 . . .	2,877
	<hr/>	<hr/>
	102,517 . . .	99,497.

*) Ueber die Zusammensetzung des Weindöls sind von mehreren Chemikern Versuche angestellt, die aber keine übereinstimmende Resultate geben. Nach einigen enthält dasselbe Schwefelsäure, nach andern nicht; auch ward der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff sehr verschieden angegeben. Hr. Hennel fand das Weindöl, welches mit der größten Sorgfalt von aller anhängenden Schwefelsäure und schweflichten Säure befreit war, zusammengesetzt aus 8,30 Wasserstoff, 53,70 Kohlenstoff und 38 Schwefelsäure (Annal. de Chim. et de Phys. tom. XXXV. p. 154. Poggend. Annal. der Phys. Bd. 85. S. 12). Auch Herr Poggendorf sah ein Weindöl, welches Schwefelsäure enthielt und ein anderes, welches diese Säure nicht enthielt und glaubt deshalb, daß es zweierlei Weindöle gebe, mit und ohne Schwefelsäure.

Was den Gehalt an Kohlenstoff und an Wasserstoff im Weindöl und in der Schwefelweinsäure betrifft, so weichen auch hierin die Analysen des Hrn. Hennel und des Hrn. Heeren (S. dies. Archiv Bd. XXIV. S. 85) sehr von den Resultaten der obigen Abhandlung

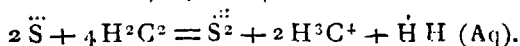
nommenen Meinungen die richtigen zu seyn. Neuere Beobachtungen lassen uns über die Wahl zwischen beiden Hypothesen noch Zweifel und wir wollen deshalb nur noch die Tabelle unserer Analysen, nach beiden Hypothesen, mittheilen, indem ihre Resultate von der zu wählenden Auslegung ganz unabhängig sind.

Wir halten es für gewiß, daß

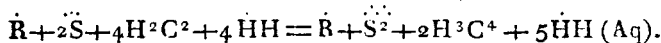


Was die Schwefelweinsäure und deren Verbindungen an- betrifft, so sprechen alle bis jetzt bekannten Thatsachen für die Meinung des Herrn Gay-Lussac, unsere neu beobachteten aber lassen sich besser nach der anderen Ansicht erklären, weshalb wir sie hier im Vergleich zusammenstellen.

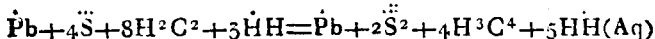
Schwefelweinsäure:



Schwefelweins. Warrt und Kupfer:



Doppelt-schwefelweins. Blei:



Diese Bedingungen der Gleichheit zeigen hinreichend an, daß das Problem durch die Analyse nicht gelöst werden

ab, welche große Verschiedenheit wohl nicht einem Beobachtungsfehler zugeschrieben werden kann, wenn auch die Arbeit des Hrn. Hennel nicht ganz genau ist, und Hr. Heeren selbst der seinigen nicht die größte Genauigkeit zuschreibt. Hr. Poggendorf hält es deshalb nicht für unwahrscheinlich, daß, wenn man die Schwefelweinsäure als aus Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff verbunden ansieht, so viel Arten von Schwefelweinsäure existiren können, als es Arten von Kohlenwasserstoff gebe. W. Br.

kann und daß die Lösung von einer anderen Anordnung der Betrachtungen abhängen muß. Was die Theorie der Aetherbildung anbetrifft, so ist es leicht, sie nach einer oder der anderen dieser Hypothesen aufzustellen.

Zur Geschichte des Chinins, Cinchonins und der Chinasaure;

von

Henry (Sohn) und Plisson *).

Wir haben in dem ersten Theile dieser Arbeit **) die Vermuthung der Existenz einer Verbindung von Chinin und Cinchonin mit dem Chinafarbstoffe in den Chinarinden ausgesprochen. Der Einfluß, welchen die färbende Substanz in den Chinadecocoten ausübt, ist bekannt, denn eine sehr geringe Menge derselben reicht hin, die Krystallisation des schwefelsauren Chinins zu hindern oder zu stören. Aus den interessanten Versuchen von Henry, dem Vater, über die gegenseitige Einwirkung des schwefelsauren Chinins oder Cinchonins und gewisser Weine hat sich ergeben, daß mehrere dieser letzten zum Theil entfärbt werden, und daß sich etwas Chinin in inniger Verbindung mit dem Farbstoffe, welche Verbindung die Säuren nicht vollständig zersetzen können, präcipitirt. Eigene Versuche haben uns gezeigt, daß reiner Chinafarbstoff dem schwefelsauren Chinin, neutralen sowohl wie dem sauren, etwas seiner Base entzieht, wodurch ein saures Chininsalz und eine Verbindung von Chinin mit dem Farbstoff im Ueberschuß, auf welche

*) Journ. de Pharm. XIII. 369.

W. Br.

**) Dieses Archiv XXIV. 292.