

XXIII. Ueber das Carbylsulphat und die Aethionsäure; von Gustav Magnus.

Schon vor einiger Zeit habe ich zwei Säuren beschrieben, die durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf absoluten Alkohol oder Aether entstehen; nämlich die Aethionsäure und die Isäthionsäure. Von diesen ist die letztere von Mehreren dargestellt und bestätigt worden. Diefs war aber nicht der Fall mit der Aethionsäure, deren Existenz sogar von Hrn. Liebig ¹⁾ bestritten worden ist. Ich habe deshalb diese Säure einer neuen Untersuchung unterworfen, die mich auf einige neue Thatsachen geführt hat, welche ich hier mittheilen werde.

Carbylsulphat.

Wenn wasserfreie Schwefelsäure von absolutem Alkohol absorhirt wird, so bilden sich unter geeigneten Umständen in dem Alkohol weisse seidenartige, zuweilen ganz vollständig ausgebildete Krystalle, die ein schwefelsaurer Kohlenwasserstoff sind. Um dieselben zu erhalten, wurde feste wasserfreie Schwefelsäure durch Erhitzen von Nordhäuser Vitriolöl dargestellt und in einem durch Eis kalt erhaltenen Glasgefäße aufgefangen. Diefs Gefäß wurde alsdann durch einen Glasstöpsel verschlossen und in dasselbe eine kleine Glasröhre mit absolutem Alkohol gestellt, die etwa 0,5 Zoll weit und fast so lang als das Glasgefäß hoch war. Sehr selten wurden alsdann sogleich Krystalle erhalten, sondern die Röhre mußte in ein zweites, mit neuer wasserfreier Schwefelsäure gefülltes, und zuweilen noch in ein drittes Gefäß der Art gestellt werden. Denn die Schwe-

1) Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. XIII S. 35.

felsäure in den Glasgefäßen absorbirt gleichfalls Alkohol und dadurch hört die Absorption der Säure durch den in der Röhre enthaltenen Alkohol auf. Diese Bildung der Krystalle geht ohne Entwicklung von schweflichter Säure vor sich.

Gleichzeitig finden sich alsdann auch in den mit den Glasstöpseln verschlossenen Gefäßen dieselben Krystalle, indem, wie schon bemerkt, die Schwefelsäure sowohl den Alkohol aus der Röhre absorbirt, als dieser die Schwefelsäure. Allein diese Krystalle sind stets gemischt mit wasserfreier Schwefelsäure, von der sie weder zu trennen noch zu unterscheiden sind. Da ich früher niemals die Bildung dieser Krystalle im Alkohol beobachtet hatte, sondern nur die mit wasserfreier Schwefelsäure gemischten Krystalle kannte, so hielt ich dieselben für diese letztere Säure ¹).

Die Krystalle, welche sich in den mit Alkohol gefüllten Röhren bilden, sind zwar gleichfalls von rauchender Schwefelsäure umgeben; allein es ist mir gelungen dieselben zu isoliren. Gießt man die Flüssigkeit, welche sich zwischen den Krystallen in den Röhren befindet, von diesen ab, so rauchen die Krystalle sehr stark an der Luft durch die noch an ihnen haftende rauchende Schwefelsäure. Sie ziehen alsdann sehr begierig Feuchtigkeit an und zerfließen. Ich brachte sie deshalb schnell auf eine etwas erwärmte Platte von gebranntem Thon, und mit dieser unter die Glocke der Luftpumpe, unter der sich zugleich englisches Vitriolöl befand. Dieß hinderte den Zutritt von Feuchtigkeit und absorbirte zugleich die wasserfreie Schwefelsäure. Die wasserhaltende Schwefelsäure aber, und die etwa gebildete Schwefelwein-, Aethion- oder Isäthion-Säure, die sich auf den Krystallen befanden, zogen sich in die Thonplatten. Die Krystalle blieben so lange unter der Glocke der Luftpumpe, bis sie durchaus nicht mehr rauchten, wozu oft

1) Diese Annalen, Bd. XXVII S. 379.

mehrere Tage und ein wiederholtes Ausbreiten derselben auf erneuten Platten nöthig waren. Bisweilen aber zerschmolzen sie, trotz aller angewandten Vorsicht, durch die Feuchtigkeit, welche die Thonplatten absorbirt hatten. Sobald sie vollständig trocken waren, rauchten sie nicht mehr, und zogen das Wasser aus der Luft viel langsamer an. Sie wurden alsdann in eine Glasröhre eingeschmolzen.

Als Aether statt des absoluten Alkohols zur Absorption der wasserfreien Schwefelsäure angewendet wurde, konnte ich keine Krystalle erhalten, doch wäre es dennoch möglich, daß dieselben sich unter geeigneteren, mir freilich unbekanntem, Umständen bilden. Uebrigens fand ich bei diesen Versuchen vollkommen bestätigt, was ich in meiner ersten Bekanntmachung der Aethionsäure schon anführte, daß bei der Absorption von wasserfreier Schwefelsäure und Aether sich stets schweres Weinöl bildet, während dieß bei der Absorption von absolutem Alkohol niemals entsteht. Es möchte dieß vielleicht einer der vorzüglichsten Beweise dafür seyn, daß es unrichtig ist, den Alkohol als ein Hydrat des Aethers zu betrachten, da, wenn er ein solches wäre, die Schwefelsäure ihm zunächst das Hydratwasser entziehen und sodann ganz so auf ihn einwirken würde, wie sie auf Aether einwirkt, was offenbar nicht der Fall ist.

Um die erwähnten Krystalle zu analysiren, darf man sie nicht in einem Tiegel abwägen, weil sie während des Wägens zu viel Feuchtigkeit anziehen; sie wurden deshalb mit der Glasröhre, in der sie eingeschmolzen waren, gewogen, dann die Glasröhre abgeschnitten, die Krystalle ausgeschüttet und die Röhre rasch wieder gewogen. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd erhielt ich:

Kohlenstoff.	Wasserstoff.
12,38 Proc.	2,569 Proc.
12,91 -	2,796 -
13,46 -	2,957 -
12,78 -	2,449 -
<hr/> Im Mittel 12,88	<hr/> 2,692.

Beim Erhitzen der Krystalle mit einem Gemenge von Salpeter und kohlenurem Kali lieferten sie 85,907 Proc. Schwefelsäure.

Bei den unvollkommenen Mitteln zur Reinigung der Krystalle und der großen Neigung derselben, Wasser aus der Luft anzuziehen, läßt sich keine große Uebereinstimmung in den Analysen erwarten, doch geben dieselben nahe genug die Zusammensetzung:

$$\ddot{S} = 94,930$$

$$C = 12,955$$

$$H = 2,115.$$

Es sind also diese Krystalle schwefelsaurer Kohlenwasserstoff. Da dieser Körper sich auch bildet, wenn wasserfreie Schwefelsäure und ölbildendes Gas zusammenkommen (vergl. S. 523), so ist es zweifelhaft, ob der Kohlenwasserstoff in demselben als $4C + 4H$, d. i. als Aetherin, zu betrachten sey, oder als $2C + 2H$, ölbildendes Gas, für das Hr. Berzelius den Namen Eläyl¹⁾ gebraucht, oder als $C + H$, und es möchte sich dies auch wohl schwerlich gegenwärtig entscheiden lassen. Ich wage deshalb diesen Körper weder Aetherinsulphat noch Eläylsulphat zu nennen, und da alle Wörter, die in Zusammensetzungen benutzt werden können, und Kohlenwasserstoff bedeuten, eine von den erwähnten Atomenzahlen ganz bestimmt bezeichnen, so möchte ich vorschlagen den untersuchten Krystallen den Namen *Carbylsulphat* zu geben, worin *Carbyl* Kohlenwasserstoff be-

1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, dritte Auflage, VIII, S. 300.

bedeutet, und aus Carbo und Hydrogenium gebildet ist ¹⁾). Der Name ist in sofern unpassend, als er andeutet, daß dieser Körper ein Salz sey, während er wohl schwerlich als ein solches betrachtet werden kann. Aber dieser Name ist andererseits bezeichnend, da er die Zusammensetzung der Substanz zu erkennen giebt.

Vorsichtig erwärmt, lassen die Krystalle sich schmelzen ohne sich zu zersetzen, beim Erkalten erstarren sie wieder zu einer krystallinischen Masse. Mit Wasser und Alkohol verbinden sie sich unter Erwärmung, und lassen sich durch Abdampfen nicht wieder davon trennen; ähnlich verhalten sie sich gegen Aether. Die wäßrige Auflösung giebt, mit Baryt gesättigt, auflösliche Salze, außerdem aber auch stets etwas schwefelsauren Baryt, selbst wenn man die Krystalle das Wasser ganz langsam absorbiren läßt. Ich glaubte deshalb, daß eine Ausscheidung der Schwefelsäure durch Aufnahme von Wasser stattfände; allein die Quantitäten von Schwefelsäure, die man erhält, sind so verschieden, daß sie nur von einer zufälligen Zersetzung beim Auflösen der Krystalle in Wasser herrühren können. So erhielt ich in verschiedenen Versuchen:

22,43, 17,60, 15,62, 14,50, 12,99 Schwefelsäure.

Die auflöslichen Barytsalze sind äthionsaurer Baryt, verunreinigt mit etwas isäthionsaurem Baryt, und es scheint, daß die Schwefelsäure nur von der Zersetzung der Aethionsäure in Isäthionsäure herrührt.

1) *Carbyd* würde die Zusammensetzung noch mehr bezeichnen als *Carbyl*, indess klingt das Letztere in seinen Zusammensetzungen besser, und ferner scheint es wünschenswerth, wie Hr. Berzelius in seiner Abhandlung »über einige Fragen des Tages in der organischen Chemie« in diesem Bande, S. 302, bemerkt, daß die Endung *yl* gebraucht werde für organische Körper, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.

Aethionsäure.

Diese wurde aus dem Barytsalze dargestellt.

Aethionsaurer Baryt wurde theils aus den oben beschriebenen Krystallen (dem Carbylsulphat), theils aus dem ganzen Inhalte des Glases erhalten, in welchem die Absorption der wasserfreien Schwefelsäure und des absoluten Alkohols stattgefunden hatte. Dieser Inhalt wurde nämlich erst mit absolutem Alkohol und sodann mit Wasser gemischt, und mit kohlen-saurem Baryt gesättigt. Die auflöslichen Barytsalze wurden hierauf bei einer Temperatur, die niemals 100° C. erreichte, abgedampft, bis sich das Salz auszuschcheiden anfang und alsdann durch absoluten Alkohol gefällt, welcher so lange zugesetzt wurde, bis die Flüssigkeit ein spec. Gew. von 0,9 hatte. Man darf sie nicht mit mehr Alkohol versetzen, weil sonst zu viel isäthionsaurer Baryt mit niederfällt, und man thut gut, zu dieser Fällung absoluten Alkohol anzuwenden, weil man sonst zu viel Flüssigkeit erhält, in der immer noch etwas äthionsaurer Baryt aufgelöst bleibt. Der erhaltene sehr lockere Niederschlag wird mit Alkohol von 65 Proc. ausgewaschen.

In so weit ist das Verfahren ganz so, wie ich es in meiner ersten Bekanntmachung beschrieben habe; allein wiewohl der so erhaltene äthionsaure Baryt schon alle seine charakteristischen Eigenschaften zeigt, und durchaus verschieden ist vom isäthionsauren und schwefelweinsäuren Baryt, so ist er doch nicht rein, sondern muß von Neuem aufgelöst und auf dieselbe Weise mit Alkohol gefällt werden; und diese Operation muß mehrere Male wiederholt werden, um ihn von den erwähnten Salzen vollständig zu befreien.

Aber wenn diese auch gänzlich fortgeschafft sind, so ist es doch sehr schwierig dies Salz rein genug zu erhalten, um es analysiren zu können. Dasselbe wird nämlich, gerade wenn es von anderen Salzen frei ist, von dem Alkohol in einem so porösen Zustande gefällt, daß

es stets beim Trocknen Alkohol in den Poren absorbiert zurückhält; ob dieser, während das Salz getrocknet wird, sich verändert und eine weniger flüchtige Säure bildet, oder ob er unverändert so fest zurückgehalten wird, wage ich nicht zu entscheiden; allein selbst durch Schwefelsäure im luftleeren Raume ist man nicht im Stande ihn ganz zu entfernen. Besser gelingt dies durch wiederholtes Auflösen des Salzes in Wasser und Abdampfen bei niedriger Temperatur, in dem es sich hierbei sehr leicht. Daher finden sich bei den verschiedenen Analysen, die ich von diesem Salze gemacht habe, stets noch kleine Abweichungen, besonders in der Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, deren ersterer stets etwas zu groß ausgefallen ist.

Aus diesen Analysen hat sich folgende Zusammensetzung des äthionsauren Baryts ergeben:

Schwefelsaurer Baryt	= 66,48 = 2 Ba S̄
Schwefelsäure	= 22,85 = 2 S̄
Kohlenstoff	= 6,97 = 4 C
Wasserstoff	= 1,42 = 5 H
Sauerstoff	= 2,28 = O
	<hr/>
	100,00.

Das trockne Salz verliert im luftleeren Raume nichts von seinem Gewichte und wird auch nicht zersetzt. In einer Temperatur aber von 100° C. zersetzt es sich auch ohne Anwendung des luftleeren Raumes. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, entwickelt dasselbe Schwefelsäure und eine eigenthümlich riechende empyreumatische Substanz, und wird schwarz von ausgeschiedener Kohle, durch die in der Glühhitze ein Theil des zurückbleibenden schwefelsauren Baryts zu Schwefelbarium reducirt wird. Bei dem Erhitzen in einer Glasröhre schlägt sich in dem oberen kälteren Theil derselben auch etwas sublimirter Schwefel nieder. Ganz ähnlich sind die Zersetzungserscheinungen, wenn man das Salz zuvor mit

Schwefelsäure befeuchtet; erst nachdem die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure vollständig verdampft ist, reducirt die zurückgebliebene Kohle den schwefelsauren Baryt, so daß man diesen nach dem Glühen noch einmal mit Schwefelsäure befeuchten muß, um das entstandene Schwefelbarium gleichfalls in schwefelsauren Baryt zu verwandeln.

Der äthionsaure Baryt ist in etwa 10 Theilen Wassers von 20° C. auflöslich. Zur ersten Lösung desselben bedarf es indess einer etwas größeren Menge Wassers, was von dem mechanischen Zustande; den das Salz beim Fällen annimmt, abzuhängen scheint. Dampft man dasselbe aber vorsichtig ein, so bleibt es in der oben erwähnten Quantität von Wasser bei der erwähnten Temperatur aufgelöst. Die verdünnte Auflösung dieses Salzes kann bis zum Kochen erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, wenn dieselbe aber concentrirt ist, so zersetzt sie sich nicht nur beim Kochen, sondern schon beim bloßen Abdampfen, wahrscheinlich indem ein Theil an dem Rande des Gefäßes stärker erhitzt wird.

Aethionsaures Kali; aus dem gereinigten Barytsalze durch schwefelsaures Kali dargestellt; krystallisirt sehr leicht. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verliert es nichts an Gewicht. Eben so wenig giebt es Wasser beim Erwärmen, bevor es sich zersetzt. Es enthält also kein Krystallwasser. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, bläht sich das Salz sehr stark auf und wird schwarz. Beim Erhitzen in einer Glasröhre sublimirt Schwefel.

Wegen des starken Aufblähens ist es unmöglich, durch bloßes Erhitzen das schwefelsaure Kali in diesem Salze zu bestimmen. Noch weniger ist dies möglich, wenn man es vor dem Erhitzen mit Schwefelsäure befeuchtet, weil alsdann ein noch viel stärkeres Aufblähen der Masse stattfindet. Es wurde deshalb das Salz mit wenigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und erhitzt,

bis sich keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr zeigten, darauf wurde es von Neuem mit Salpetersäure befeuchtet und erhitzt, und diese Operation so lange wiederholt, bis das Salz vollständig zersetzt war. Alsdann lieferte dasselbe 59,70 Proc. schwefelsaures Kali. Mit Kupferoxyd verbrannt, gab es;

8,4395	Kohlenstoff	und	1,4057	Wasserstoff
8,422	-	-	1,9671	-
8,492	-	-	1,7875	-
8,453	-	-	1,744	-

Hieraus geht hervor, dafs dasselbe besteht aus:

2	$\ddot{K}\ddot{S}$	=	59,742	Proc.
2	\ddot{S}	=	27,442	-
4	C	=	8,370	-
5	H	=	1,708	-
	O	=	2,738	-
			<hr/>	
			100,000.	

Zwar ist der Kohlenstoff bei allen Analysen um 0,1 Proc. höher ausgefallen, als er der Rechnung nach seyn sollte; allein es ist diess doch die einzige Zusammensetzung, welche sich aus den gefundenen Resultaten herleiten läßt. Später habe ich mich überzeugt, dafs sich zuweilen bei der Verbrennung dieser Salze mit Kupferoxyd eine sehr geringe Menge schweflichter Säure entwickelt; diese kann möglicherweise die Veranlassung zu diesen Abweichungen seyn.

Da das Salz, wie oben bemerkt, kein Krystallwasser enthält, so ergiebt sich aus demselben die Zusammensetzung der Aethionsäure $4\ddot{S}+4C+5H+O$. Es bildet sich dieselbe folglich aus dem Carbylsulphat, indem $4(\ddot{S}+C+H)$ noch \dot{H} aufnehmen.

Aethionsaures Natron aus dem gereinigten äthion-sauren Baryt durch schwefelsaures Natron dargestellt, krystallisirt gleichfalls in sehr schönen Krystallen. Un-

ter der Luftpumpe über Schwefelsäure verlieren dieselben nichts an Gewicht. Eben so kann man sie bis zu 150° C. erhitzen, ohne daß ihr Gewicht sich vermindert. Bei dieser Hitze aber fangen sie an zu schmelzen, und zersetzen sich. Es enthält also auch dieses Salz kein Krystallwasser. Für sich erhitzt, verhält es sich wie das Kalisalz, es bläht sich auf und wird schwarz, und bei dem Erhitzen in einer Glasröhre sublimirt Schwefel.

Mit Salpetersäure auf dieselbe Weise wie das Kalisalz behandelt, lieferte es 52,23 und 51,91, im Mittel 52,07 schwefelsaures Natron. Mit Kupferoxyd verbrannt, gab es:

9,189 Kohlenstoff und 2,170 Wasserstoff
 9,146 - - - 2,271 - -

Hieraus geht hervor, daß dasselbe besteht aus:

$2\text{Na}\ddot{\text{S}} = 52,989$
 $2\ddot{\text{S}} = 29,767$
 $4\text{C} = 9,080$
 $6\text{H} = 2,224$
 $2\text{O} = 5,940.$

Aus der Zusammensetzung dieses Salzes würde folgen, daß die Aethionsäure aus dem Carbylsulphat durch Aufnahme von 2H entstände, und daß die Formel für dieselbe $4\ddot{\text{S}} + 4\text{C} + 6\text{H} + 2\text{O}$ sey. Offenbar aber ist die aus dem Kalisalze hergeleitete, nämlich $4\ddot{\text{S}} + 4\text{C} + 5\text{H} + \text{O}$ die richtige, es sey denn, daß sich bei einer fortgesetzten Untersuchung der Salze noch eins fände, das noch weniger Sauerstoff enthielte, als das Kali und das Barytsalz.

Bei dieser Gelegenheit kann ich die Bemerkung nicht unterdrücken, daß man bei organischen Verbindungen nicht alles Wasser als wesentlich zur Zusammensetzung derselben betrachten dürfe, das sich nicht durch unsere gewöhnlichen Mittel trennen läßt, ohne daß die Substanz sich zersetzt.

Aethionsaures Ammoniak. Krystallisirt sehr leicht und vollständig.

Aethionsaurer Kalk und *äthionsaures Bleioxyd* krystallisiren nicht und verhalten sich ähnlich wie äthionsaurer Baryt.

Aethionsaures Kupferoxyd krystallisirt schwierig.

Die *Aethionsäure* in ihrem isolirten Zustande läßt sich nicht abdampfen, selbst nicht im luftleeren Raume über Schwefelsäure, ohne sich zu zersetzen. Erhitzt bis zu 100° C. zersetzt sie sich, selbst wenn sie höchst verdünnt ist, in *Isäthionsäure* und *Schwefelsäure*. Aus



Diese leichte Zersetzbarkeit der Aethionsäure, deren ich auch schon in meiner ersten Bekanntmachung erwähnte, macht es nöthig, jede Temperaturerhöhung dieser Säure bei ihrer Darstellung zu vermeiden, und die Nichtbeachtung dieses Umstandes ist offenbar der Grund, warum Hr. Liebig dieselbe nicht erhalten hat.

Die Formeln für das Carbylsulphat, die Aethion- und Isäthionsäure sind hier so hingestellt, als ob dieselben aus Schwefelsäure und Carbyl beständen, weil sich auf diese Weise die Entstehung dieser verschiedenen Substanzen aus einander am leichtesten übersehen läßt. Ich bin aber deshalb keinesweges der Ansicht, daß diese Körper in der That Verbindungen von *Schwefelsäure* mit organischen Substanzen sind, wiewohl ich mich andererseits mit der Ansicht, daß dieselben aus *Unterschwefelsäure* und einem oxydirten organischen Körper bestehen, um so weniger befreunden kann, als dadurch die Uebergänge dieser verschiedenen Substanzen in einander ungleich complicirter zu erklären werden.

Indefs habe ich das äthionsaure Kali mit einem Ueber- schufs von kaustischem Kali gemengt und erhitzt, und gefunden, daß dasselbe eben so, wie es Hr. Liebig

beim isäthionsauren Kali beobachtet hat, in Wasser aufgelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, schweflichte Säure entwickelt. Aus diesem Verhalten folgert Hr. Liebig für die Isäthionsäure, daß sie eine Verbindung von Unterschwefelsäure, verbunden mit einer höheren Oxydationsstufe des Aethyloxyds $4C+5H+2O$ sey. Ich habe, um hierüber etwas mehr Gewisheit zu erhalten, die Quantität des bei diesem Versuche sich bildenden schwefelsauren Kalis sowohl beim äthionsauren als auch beim isäthionsauren Kali zu bestimmen gesucht. Es hängt dieselbe ganz von der Temperatur ab, die man bei dem Erhitzen anwendet. Wird diese nur so hoch, daß die Masse, nachdem sie aufgehört hat sich aufzublähen, nur zusammensintert, so ist die Quantität der Schwefelsäure, welche sie enthält, etwa so groß als die, welche nöthig ist, um das im äthionsauren Kali enthaltene Kali zu sättigen. Erhitzt man die Masse hingegen stärker, so schwärzt sie sich und schmilzt nachher. Sie enthält alsdann eine Quantität Schwefelsäure, die fast so groß ist als die, welche man erhält, wenn aller in dem Salze enthaltene Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. So erhielt ich durch Erhitzen des isäthionsauren Kalis mit kaustischem Kali bis zum Zusammensintern 27,972 Proc. Schwefelsäure; als aber andere Quantitäten bis zum Schmelzen in einem Silbertiegel erhitzt wurden, lieferten sie 45,76 und 46,743 Proc. Wäre aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, so würde man haben 48,70 Proc. Schwefelsäure erhalten müssen. Aethionsaures Kali mit kaustischem Kali bis zum Zusammensintern erhitzt, lieferte 32,347 Proc. Schwefelsäure. Andere Quantitäten dieses Salzes bis zum Schmelzen erhitzt, lieferten 53,79 und 52,90 Proc. Wäre aller Schwefel im äthionsauren Kali zu Schwefelsäure oxydirt, so hätte man 54,884 Proc. Schwefelsäure erhalten müssen.

Die größere Menge von Schwefelsäure, die man

durch das stärkere Erhitzen erhält, scheint im ersten Augenblick dadurch zu entstehen, daß das gebildete schwefligsaure Kali durch Glühen in schwefelsaures Kali und Schwefelkalium zerfällt. Allein wäre dies der Fall, so könnte die Menge der Schwefelsäure niemals so hoch ausfallen, als sie bei den eben erwähnten Versuchen ausgefallen ist, denn man könnte alsdann aus dem isäthionsauren Kali nur 40,58 Proc. Schwefelsäure erhalten, während die eben erwähnten Versuche 46,7 Proc. gaben; und aus dem äthionsauren Kali könnte man nur 45,73 Proc. Schwefelsäure erhalten, während die eben erwähnten Versuche 52,9 Proc. gaben.

Es geht hieraus hervor, daß die Schwefelsäure, welche aus der schweflichten Säure beim stärkeren Erhitzen der Masse entsteht, nicht durch Zersetzung des schwefligsauren Kalis in schwefelsaures Kali und Schwefelkalium allein erzeugt seyn kann, wiewohl auch diese Zersetzung stattfindet, denn man erhält jedesmal etwas Schwefelkalium. Es muß folglich ein Theil der Schwefelsäure durch Oxydation der schwefligen Säure auf Kosten der organischen Substanz gebildet werden. Und deshalb scheinen mir diese Versuche zu zeigen, daß bei einer gewissen Temperatur und bei der Gegenwart von Kali, diese Säuren in schwefligsaures Kali und eine oxydirte organische Substanz zerfallen, während sie bei höherer Temperatur in schwefelsaures Kali und eine desoxydirte organische Substanz sich zerlegen.

Allein wenn solche Verschiedenheiten in der Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen eintreten, so glaube ich nicht, daß man aus denselben einen Schluß auf die Zusammensetzung dieser Säuren bei gewöhnlicher Temperatur ziehen, und sie aus Unterschwefelsäure und einer oxydirten organischen Substanz bestehend betrachten dürfe. So viel geht nur aus diesen Versuchen hervor, daß die Aethionsäure wie die Isäthionsäure zu der

zweiten, in dieser Beziehung von Hrn. Berzelius aufgestellten Klasse von Säuren gehören ¹⁾, d. h. dafs sie nicht betrachtet werden können als saure Salze der in ihnen enthaltenen organischen Substanz.

Hr. Regnault ²⁾ hat vor einiger Zeit einen weissen krystallinischen Körper beschrieben, der entsteht, wenn wasserfreie Schwefelsäure und trocknes ölbildendes Gas zusammentreten. Als er denselben in Wasser löste und mit Baryt sättigte, bildete sich isäthionsaurer Baryt. Hr. Regnault fand dabei, dafs die vermeintliche Isäthionsäure sich ausserordentlich leicht zersetze und sich dadurch von der von mir früher beschriebenen Isäthionsäure unterscheide, die durch anhaltendes Kochen nicht zersetzt wird. Er ist der Ansicht, dafs diese Säuren sich ähnlich zu einander verhalten wie das wasserfreie und gewöhnliche schwefelsaure Ammoniak. Hr. Woskresenski ³⁾ hat in dem Laboratorio des Hrn. Liebig eine besondere Untersuchung über dieses abweichende Verhalten der Isäthionsäure angestellt; allein nur die von Herrn Regnault erhaltenen Resultate bestätigt. Der Grund dieser Erscheinung aber ist, wie ich mich vielfach überzeugt habe, dafs beim vorsichtigen Auflösen dieses krystallinischen Körpers nicht *Isäthionsäure*, sondern *Aethionsäure* entsteht, die, wenn sie mit kohlen-saurem Baryt gesättigt und mit den oben beim äthionsauren Baryt angegebenen Vorsichtsmafsregeln abgedampft wird, fast reinen äthionsauren Baryt liefert. Ohne Zweifel hat Hr. Regnault die Säure erhitzt, und sie dadurch in Isäthionsäure und Schwefelsäure zerlegt, was möglicherweise beim Mischen der Krystalle mit Wasser schon

1) Diese Annalen, Bd. XLIV S. 372.

2) *Annales de chim. et de phys.* T. LXXV p. 98.

3) Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. XXV S. 113.

eintreten kann, da, wenn große Massen derselben in's Wasser geschüttet werden, eine ziemlich bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, und es sogar unmöglich ist diese Zersetzung ganz zu vermeiden, wie die oben, S. 513, erwähnten Versuche zeigen. Bei Hrn. Woskresenski's Untersuchung konnte unmöglich Aethionsäure erhalten werden, da derselbe, wie er selbst angiebt, die Säure 2 bis 3 Stunden lang kochte.

Die Bildung der Aethionsäure aus diesem krystallinischen Körper lehrt nun auch, daß derselbe nicht, wie Hr. Regnault glaubt, $2\text{S}+4\text{C}+4\text{H}$, sondern $4\text{S}+4\text{C}+4\text{H}$ oder Carbylsulphat ist, mit dem er auch in allen äußeren Charakteren übereinstimmt. Ich habe versucht denselben, ähnlich wie es oben bei dem aus Alkohol erhaltenen Carbylsulphat beschrieben worden, auf Thonplatten im leeren Raume zu reinigen. Es gelingt dies schwierig, weil derselbe nicht aus einzelnen Krystallen, sondern aus einer dichten krystallinischen Masse besteht. Indefs habe ich eine Quantität desselben mit Kupferoxyd verbrannt, und dabei 12,232 Proc. Kohlenstoff und 2,749 Wasserstoff erhalten, wodurch die Identität dieser beiden Körper vollkommen bestätigt wird.

Gleichzeitig mit der Bekanntmachung der Krystalle, welche aus wasserfreier Schwefelsäure und ölbildendem Gase entstehen, hat Hr. Regnault eine Säure beschrieben, der er den Namen Althionsäure gegeben hat, und die isomerisch mit Isäthionsäure seyn soll. Dieselbe wird erhalten bei der Einwirkung von wasserhaltender Schwefelsäure auf Alkohol bei höherer Temperatur, und findet sich in den Rückständen von der Bereitung des ölbildenden Gases. Ich hatte die auflöslliche Säure, welche in diesen Rückständen sich vorfindet, schon mehrmals vor der Bekanntmachung des Hrn. Regnault dargestellt, bald aber Aethionsäure, bald Isäthionsäure erhalten. Seitdem habe ich mich vielfach bemüht die Althionsäure des Hrn. Regnault aus diesen Rückständen

zu gewinnen; allein es hat mir dieß nicht gelingen wollen, sondern die auflösliehen Barytsalze, die ich bei dieser Gelegenheit erhielt, ließen sich stets durch Alkohol in äthionsauren und isäthionsauren, und bisweilen auch schwefelweinsauren Baryt trennen. Es schien mir, daß diese Rückstände vorzugsweise reich an Aethionsäure waren, wenn bei der Darstellung des ölbildenden Gases eine höhere Temperatur angewendet worden, und mehr Isäthionsäure enthielten, wenn die Temperatur niedriger gewesen war. Es folgt indessen daraus, daß mir die Darstellung der Althionsäure nicht hat gelingen wollen, noch keinesweges, daß dieselbe nicht existire; denn es wäre wohl möglich, daß Hr. Regnault bei der Darstellung des ölbildenden Gases eine andere Temperatur und andere Verhältnisse angewendet hat als ich, durch welche die Bildung dieser Säure bedingt wird ¹⁾; wie wohl ich mich vergebens bemüht habe, durch Abänderung der Temperaturen und der Verhältnisse von Alkohol und Schwefelsäure dasselbe Resultat als Hr. Regnault zu erhalten.

- 1) Da bei der Bereitung des ölbildenden Gases, so wie sie gewöhnlich angegeben wird, durch Erhitzen eines Gemisches von 4 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil absoluten Alkohol immer ein starkes Aufblähen stattfindet, was diese Operation sehr unangenehm macht, so pflege ich, wenn es sich nicht darum handelt besondere Temperaturen oder Mischungen anzuwenden, die Darstellung auf die Weise vorzunehmen, daß ich in einem geräumigen Kolben mit weitem Halse die Schwefelsäure mit einer sehr kleinen Menge Alkohol, etwa nur ein Sechszehntel oder Zwanzigstel vom Gewicht der Schwefelsäure, erhitze, bis die Masse schwarz zu werden beginnt und alsdann durch einen VVelter'schen Trichter, der durch den im Halse des Kolbens befindlichen Kork geht, von Zeit zu Zeit ein klein wenig Alkohol nachgieße. Hierbei findet fast gar kein Aufblähen statt, und die Gasentwicklung geht sehr gleichmäßig und ohne alle Unannehmlichkeiten von statten.