

## VII.

*Ueber die Veränderung, welche die Schwefelsäure  
beim Einwirken auf Alkohol erleidet;*

VON

GAY - LUSSAC.

Frei ausgezogen von Gilbert \*).

Herr Dabit hatte in einem Aufsatze über den Schwefel-Aether in den *Annal. de Chimie* t. 34 (*An 8, Prairial*) gegen die HHn Fourcroy und Vauquelin behauptet, die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol schränke sich bei der Aether-Bildung nicht darauf ein, die Mischung des Alkohols so zu verändern, daß Wasser entstehe, sondern es zersetze sich auch ein Theil der Säure durch Abtreten von Sauerstoff an den Alkohol; dadurch entstehe aber nicht schweflige Säure, sondern eine Säure, welche zwischen dieser und der Schwefelsäure stehe. Den gegründeten Tadel der HH. Fourcroy und Vauquelin, daß er gar keinen Beweis für das Vorhandenseyn einer solchen Zwischensäure gegeben habe, suchte er zwei Jahre später in der Fort-

\*) Die Aufsätze der HH. Sertürner und Vogel, welche diese Bemerkungen veranlaßt haben, sind durch meine Annalen in das Publikum gekommen. Ich benutze daher die Gelegenheit, welche mir der vorstehende Aufsatz darbietet, hier aus den *Annal. de Chim.* 1820 Janv. kurz dasjenige nachzutragen, was die Leser in meinen Annalen noch nicht gefunden haben. *Gilb.*

setzung dieser Arbeit (t. 43) durch eine Reihe von Versuchen zu heben, welche in der That gar keinen Zweifel lassen, daß während der Alkohol mittelst Schwefelsäure in Aether verwandelt wird, eine eigenthümliche Säure entsteht.

Es ist zu verwundern, daß diese sehr interessanten Versuche lange Zeit über in völliger Vergessenheit blieben, und zuerst die Aufmerksamkeit des Hrn Sertürner auf sich gezogen haben, der übrigens von ihnen spricht, als habe er sie niemals gekannt. Gerechtigkeit und die Wichtigkeit des Gegenstandes erheischen es, daß ich mit einem Auszuge aus dem Aufsatze des Hrn Dabit's hier den Anfang mache, dann mag das folgen, was die Hrn Sertürner und Vogel hinzugefügt haben, und den Beschluß will ich mit eignen Bemerkungen machen.

Durch Sättigen mit Kalk des mit Wasser verdünnten Rückstandes einer Aetherbildung, und durch Filtriren und Abdampfen hatte Hr. Dabit ein gelbliches nicht krySTALLISIRTES Salz erhalten, das er in hinlänglich vielem Wasser wieder auflöste und wieder abdampfte, um es zu reinigen und vom Gyps, mit dem es vermischt seyn konnte, zu scheiden. So erhielt er ein *zum Theil* in Parallelepipeden krySTALLISIRTES Salz, das etwas Geschmack hatte, sich in 100 Theilen kaltem und in etwas weniger heißem Wasser auflöste, und der Luft ausgesetzt keine Veränderung erlitt. . . . Wenn das an den Wänden der Abdampfschale sich ansetzende Salz beim fernern Abdampfen heiß wurde, verkolhlte es sich und wurde sauer, und wenn man die Auflösung zu sehr eindickte, so zeigte sie ähnliche Erscheinungen. Daß daran in ihr vorhandnes Weinöl Schuld sey, ergab sich daraus, daß einige Grane die-

ses krySTALLisirten Salzes in einigen Tropfen Weinöl zerrieben und mit Wasser verdünnt, beim Abdampfen dieselben Erscheinungen gaben. Die neue in dem Salz vorhandne Säure scheint in jener Hitze dem Weinöl den Sauerstoff zu entziehen um sich damit in Schwefelsäure zu verwandeln, und der Kohlenstoff des zeretzten Antheils Weinöl sich nieder zu schlagen.

Schwefelsäure bewirkt in einer Auflösung des neuen Salzes einen Niederschlag, und dasselbe thut die in ihr während des Abdampfens sich bildende Säure; ein sicherer Beweis, daß die Säure dieses Salzes keine Schwefelsäure ist. Gepulvertes Salz mit der Hälfte seines Gewichts Kohle geglüht, gab Schwefel-Kalk; also konnte die neue Säure nichts anders als eine Modification der Schwefelsäure seyn. Als ein Strom Sauerstoffgas durch eine Auflösung des neuen Salzes getrieben worden war, bildete sich ein Niederschlag, der bei der Prüfung sich als schwefelsaurer Kalk ergab; und beim Kochen einer Auflösung des Salzes mit Salpetersäure entband sich Salpetergas und setzte sich schwefelsaurer Kalk in säulenförmigen Krytallen ab. Beide Versuche beweisen offenbar, daß sich die neue Säure von der Schwefelsäure bloß dadurch unterschied, daß sie weniger Sauerstoff enthielt als sie.

Der Rückstand der Aether-Bildung mit kohlenfaurem Baryt auf ähnliche Weise behandelt, als mit kohlenfaurem Kalk, gab dieselben Erscheinungen, nur daß sich nach Zusetzen von Salpetersäure zur Auflösung ein Niederschlag bildete, sobald das Kochen anging, und dieser sich nicht krytallisirt. Das mit dem Baryt erhaltene Salz war unvollkommen krytallisirt, schmeckte scharf und etwas syptisch, und löste sich in

das 15 fache seines Gewichts kalten, und in das 8 fache heißen Wassers auf. Die durch Kochen des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali, Natron, Ammoniak entstehenden Salze, sind das erstere bitter, glimmerartig krySTALLISIRT und in 6 Theilen kalten Wassers auFLÖSLICH; das zweite in 4 seitigen Säulen mit 2 breiteren Flächen krySTALLISIRT und in 2 Th. kalten Wassers auFLÖSLICH; das dritte ein sehr auFLÖSLICHES theils in Würfeln, theils in Octaëdern krySTALLISIRENDES Salz.

„Es folgt aus dieser Reihe von Versuchen,“ schloß Hr. Dabit, „daß die Schwefelsäure Sauerstoff verlieren kann, ohne sich in schwefliche Säure zu verwandeln, und daß ein Theil der zur Bereitung des Aethers angewendeten Schwefelsäure in diesen Zustand versetzt wird, folglich meine Beschreibung und Theorie der Erscheinungen während der Aether-Bildung richtig ist.

Diese Versuche lassen zwar noch vieles zu wünschen übrig, sind aber so merkwürdig, daß man sich, wie gesagt, nicht wenig verwundern muß, daß man sie so lange unbeachtet lassen konnte.

Ich komme nun, fährt Hr. Gay-Lussac fort, zu den Zusätzen, welche Hr. Sertürner zu denselben gemacht hat in B. 6o S. 54 (September 1818) der Annalen der Physik, wo er behauptet, daß die Schwefelsäure beim Einwirken auf den Alkohol während der Aether-Bildung *drei* verschiedene Säuren erzeuge, die er *Acidum prot-, deut-, trit-aenothioticon*, oder erste, zweite, dritte *Schwefel-Weinsäure* nennt. . . „Er war weit davon entfernt geblieben, die Wirklichkeit dieser drei Säuren bewiesen zu haben, und hatte durch das Vage seiner Behauptungen denen ein freies Feld gelassen,

die denselben Gegenstand wieder aufnehmen und durch genaue Versuche erforschen würden.“

Hr. Vogel in München hat in der dortigen Akad. d. Wissensch. am 9 Oct. 1819 „Versuche über die Wirkung der Schwefelsäure auf Weingeist, nebst Prüfung „der neuentdeckten Schwefel-Weinsäure“ vorgelesen, „welche man in Gilbert's Ann. d. Phys. J. 1819 St. 9 S. 81 findet. . . Er schließt aus ihnen, daß in den Sertürnerschen Versuchen eine neue Säure entsteht, welche die größte Aehnlichkeit mit der Unter-Schwefelsäure hat, und sich von ihr bloß dadurch unterscheidet, daß sie mit einem flüchtigen Oehle verbunden ist, welches in einer sehr hohen Temperatur entweicht und sich zum Theil zersetzt, indess die Unter-Schwefelsäure sich in der Hitze in schweflige und in Schwefelsäure verwandelt, ohne Oehl zu geben, und die unter-schwefelsauren Salze sich in der Glühhitze nicht verkohlen. — Sägespäähne von Birkenholz, eben so Lavendelölhl, verwandeln Schwefelsäure in eine Säure, die mit Baryt und mit Bleioxyd sehr auflösliche Salze giebt, welche sich in der Analyse in schwefelsaure Salze verwandeln.

Sobald mir die Versuche des Hrn Vogel bekannt geworden sind, habe ich sie, sagt Hr. Gay-Lussac, wiederholt. Ich erhitzte gleiche Theile Schwefelsäure und Alkohol bis sich schweflige Säure zu zeigen anfang, sättigte dann den Rückstand mit Kalk, filtrirte ihn und dampfte die Flüssigkeit ab. Das kleinblättrige Salz, welches sich hierbei absetzte, zersetzte ich mit Baryt in geringem Ueberschuß, und trieb durch die filtrirte Flüssigkeit kohlensaures Gas. Bei 12 stündigem Abdampfen erschien nun ein Salz von Perlmutterglanz in kleinen quadratischen Blättchen, bei frei-

willigem Verdunsten aber in schönen verschobnen, 4 seitigen Prismen, die an den Enden mit 4 auf den Seitenflächen aufsitzen den Flächen zugespitzt waren, und ihre schöne Durchsichtigkeit an der Luft unverändert behielten, bei der Leslie'schen Art des Austrocknens mit der Luftpumpe aber in 24 Stunden verloren. Beim Glühen verloren 100 Theile an der Luft getrocknetes Salz 45,07, dagegen 100 Th. durch Leslie's Verfahren ausgetrocknetes Salz nur 41,5 Theile.

Der reinste Schwefel-Weinsäure-Baryt (*sulfovinate de baryte*) ist in der Hitze sehr leicht zersetzbar, und zerlegt sich selbst bei langsamen Abdampfen bis zur Trockne. Dabei entsteht ein Gas, das wie öhlbildendes Gas brennt, schweflige Säure, sehr wenig Kohlen Säure, Wasser, ein ätherartiges Oehl, das wie Essigäther riecht, (welcher sich vielleicht gebildet haben mag, doch in der kleinen Menge nicht nachzuweisen war), und durch sehr wenig Kohle geschwärzter schwefelsaurer Baryt, der in dem Apparate zurückbleibt, und beim Rothglühen an der Luft in sehr kurzer Zeit gänzlich entfärbt wird.

Da der schwefel-weinsäure Baryt noch nicht zerlegt worden war, und Hr. Vogel sich mit Darthun der Aehnlichkeit begnügt hatte, welche die Schwefel-Weinsäure mit der Unter-Schwefelsäure hat, so interessirte es mich zu wissen, ob die erstere, abgesehen von der Pflanzenmaterie, dieselbe Zusammensetzung als die letztere, und welchen Einfluß die Pflanzenmaterie auf die Sättigungs-Capacität derselben habe. Es verloren 100 Gwthle schwefel-weinsaurer Baryt, der an der Luft getrocknet worden war, 45,07 Theile, und gaben 54,93 Th. eines sehr weissen und sehr reinen schwefel-

sauren Baryts. Andre 100 Theile desselben Salzes gaben mit chlorinsaurem und mit kohlensaurem Kali calcinirt, in Wasser aufgelöst und durch Chlorin-Barium (salzsaurem Baryt) niedergeschlagen, 111,47 Th. schwefelsauren Baryt, welches ungefähr das Doppelte von 54,95 Th. ist. Es scheint also allerdings die Schwefel-Weinsäure, abgesehn von der Pflanzenmaterie, gerade so als die Unter-Schwefelsäure zusammengesetzt, und ihre Sättigungs-Capacität durch Gegenwart dieser Pflanzenmaterie, welche in ihr dieselbe Rolle als das Krytall-Wasser zu spielen scheint, nicht verändert zu seyn.

Dennoch giebt die Pflanzenmaterie den schwefelweinsäuren Salzen ihre eigenthümlichen Eigenschaften. Das Barytsalz hat eine andre Krytallisation als der unter-schwefelsaure Baryt, und indeß beim Glühen das Gewicht dieses sich nur um 29,9 Procent vermindert, verliert jenes dabei 45,07 Procent. Auch die mit den andern Basen gebildeten Salze beider Säuren scheinen verschieden zu seyn, und verdienen die Aufmerksamkeit der Chemiker. Hr. Dabit war der Meinung es sey die Pflanzenmaterie bloß etwas Zufälliges in den schwefel-weinsäuren Salzen; da sie aber in ihnen etwas Wesentliches ist, so reichen seine Beweise für das Vorhandenseyn einer Zwischen Säure zwischen der schwefligen und der Schwefel-Säure nicht hin sie darzuthun. Denn es lassen sich dieser Pflanzenmaterie die von ihm bemerkte Zersetzung der Salpetersäure durch den schwefel-weinsäuren Baryt zuschreiben, und selbst das Verschlucken von Sauerstoff durch dieses Salz, welches sich übrigens nicht bestätigt hat.

Den von andern und von mir gemachten Beob-

achtungen zu Folge gebe ich indess zu, daß die meisten vegetabilischen und thierischen Materien, auf welche concentrirte Schwefelsäure in mäßiger Temperatur einwirkt ohne daß sich dabei Spuren von schwefliger Säure zeigen, beim Einwirken von Schwefelsäure auf sie unter-schweflige Säure bilden, welche mit einer (nach Verschiedenheit des Körpers verschiedenen) vegetabilischen oder thierischen Materie verbunden sind. Soll man aber eben so viele verschiedene Säuren annehmen, als es solche verschiedne mit der unter-schwefligen Säure verbundene vegetabilische oder thierische Theile giebt? Ich glaube, *nein!* Doch es würde zu vor-schnell seyn, auf diese Meinung jetzt schon ein besonderes Gewicht legen zu wollen.

Die von den HH. Fourcroy und Vauquelin aufgestellte Theorie der Aether-Bildung ist jetzt nicht mehr haltbar. Die Schwefelsäure tritt in der That dem Alkohol Sauerstoff ab, und das Resultat der Aetherification scheint Aether, unter-schweflige Säure und eine Pflanzenmaterie von der Natur der Oelhe zu seyn, welche die größte Analogie mit dem süßen Weinöhl hat. Es bildet sich in der That eine verhältnißmäßig gegen den erzeugten Aether bedeutende Menge unter-schweflige Säure, und das süße Weinöhl nimmt man erst zugleich mit der schwefligen Säure wahr; beide sind daher sehr wahrscheinlich das Resultat der Zersetzung der Schwefel-Weinsäure. Dem Alkohol braucht, damit er sich in Aether verwandle, nur Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse der Wasserbildung entzogen zu werden; da aber die Schwefelsäure ihm wirklich Sauerstoff abtritt, so muß sich Kohlenstoff absetzen, und ihn findet man in dem süßen Weinöhl wieder.

Diese neuen Thatfachen machen es sehr wahrscheinlich, daß in dem Welser'schen Bitter und in andern ähnlichen Zusammensetzungen die Säure sich in dem Zustande salpetriger Säure befindet.

Meine Untersuchungen sind noch zu unvollkommen um mehr davon zu sagen; und selbst dieses würde ich noch zurückgehalten haben, hätten mich nicht die Arbeiten der Hrn Dabit, Sertürner und Vogel zu dieser gelegentlichen Mittheilung veranlaßt.