

Auszüglicher Bericht über die Resultate, welche die neuern Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol geliefert haben, nebst Prüfung der daraus abgeleiteten Folgerungen;

von

A. Duflos.

Es haben sich in letzterer Zeit mehrere Chemiker mit der Erforschung derjenigen Vorgänge, welche die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol begleiten, so wie auch mit der Untersuchung der hieraus resultirenden neuen Verbindungen beschäftigt; die hierüber bekannt gemachten Arbeiten haben in der That große Aufklärung über diesen Gegenstand verbreitet. Man ist aber demohngeachtet noch zu keinem bestimmten Endresultate gekommen, indem die Ergebnisse dieser verschiedenen Untersuchungen auch bei anscheinender Uebereinstimmung doch sehr abweichende Auslegungen zulassen. Im Nachfolgenden werde ich eine kurze Uebersicht dieser Arbeiten, so wie der daraus gezogenen Folgerungen geben, und zugleich zeigen, wie wenig fest begründet das Endresultat sey, welches Serullas aus seinen über diesen Gegenstand kürzlich bekannt gemachten Versuchen folgern zu müssen glaubt.

Bereits 1796 hatte Dabit *) die Beobachtung gemacht, daß der Alkohol beim Vermischen mit Schwefelsäure eine theilweise Desoxydation der letztern herbeiführe, indem sich eine Substanz bilde, welche zwischen der Schwefelsäure und schwefeligen Säure mitten inne stehe. Dabit's

*) Ann. de Chim. XLIII. 101. Trommsd. Journal XI. 2. 157.

Versuche blieben gegen 20 Jahre lang unbeachtet, bis Sertürner *) durch eine Reihe neuer Versuche nicht allein die Richtigkeit derselben bestätigte, indem er die Bildung einer eigenthümlichen Säure ganz außer Zweifel setzte, sondern auch behauptete, je nach der durch längere oder kürzere Zeit fortgesetzte Erhitzung der Aethermischung, die Bildung von drei verschiedenen Säuren beobachtet zu haben.

Sertürner nannte die neue Säure Schwefelweinsäure (*acidum oenothionicum*) und betrachtete sie als aus unveränderter Schwefelsäure und Alkohol minus einer gewissen Quantität Wärme und Wasser zusammengesetzt. A. Vogel **) in München wiederholte und bestätigte darauf Sertürner's Versuche mit der Einschränkung, daß er zwischen Sertürner's erster, zweiter und dritter Schwefelweinsäure keinen specifischen Unterschied entdecken konnte. Außerdem war Vogel noch der Meinung, daß die neue Säure als eine Verbindung der kurz zuvor von Belter und Gay, Lussac entdeckten Unterschwefelsäure mit einem Oele zu betrachten sey. Gay, Lussac ***) und Heeren †), welche sich späterhin mit derselben Untersuchung beschäftigten, pflichteten dieser Ansicht bei, und letzterer suchte auch durch die Analyse einiger schwefelweinsäuren Salze die Zusammensetzung der Schwefelweinsäure zu bestimmen. So weit war man in der Kenntniß dieses Gegenstandes vorgeschritten, als Hennell ††) seine Arbeit über die Wirkung der Schwefelsäure auf Alkohol, und die Zusammensetzung und Eigenschaften der dadurch entstandenen

*) Gilbert's Ann. LX. 53. und Kastner's Archiv VII. 436.

**) Gilbert's Ann. LXIII. 81.

***) Ann. de Chim. et Phys. XIII. 76. Gilbert's Ann. LXXIII. 410.

†) Poggend. Ann. VII. 193.

††) a. a. O. VI. 110. Kastner's Archiv VIII. 289.

Produkte bekannt machte. Die Resultate, welche Hennel erhielt, waren äußerst auffallend und merkwürdig; er zog aus denselben den Schluß, daß die Schwefelweinsäure als eine Verbindung von unveränderter Schwefelsäure mit den Bestandtheilen des ülbildenden Gases betrachtet werden müsse, welche gegen die salzfähigen Basen nur halb so viel Sättigungs- Capacität zeige als die reine Schwefelsäure, indem der darin enthaltene Kohlenstoff und Wasserstoff mit in die Salzverbindung eingehen und der Quantität aufgenommener Basis an Sättigungskraft gleich wirken. Hennel gründete diese Folgerungen auf die Analyse des schwefelweinsäuren Kalis, welches er aus

Kali	28,84
Schwefelsäure .	48,84
Kohlenstoff . .	13,98
Wasserstoff . .	2,34
Wasser	7,00
	<hr/>
	100,00

zusammengesetzt fand, welche Zahlen annäherungsweise repräsentiren 1 M. Antheil Kali, 2 M. A. Schwefelsäure 4 M. A. Kohlenstoff und 4 M. A. Wasserstoff.

Jedoch die geringe Genauigkeit, mit welcher Hennel diese Versuche ausführte, waren nicht geeignet demselben große Glaubwürdigkeit zu erwerben, daher auch Dumas und Boullay *), welche kurze Zeit darauf die Untersuchung dieses Gegenstandes wieder aufnahmen, die streitige Frage, ob Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure zu den Bestandtheilen der Schwefelweinsäure zu rechnen sey, un-

*) Ann. de Chim. et Phys. XXXVI. Schweigg. Journal XXII, 90

entschieden liegen. Auf Serullas Arbeit, worin sich dieser Chemiker mit einigen Modificationen für die Hennellsche Ansicht erklärt, werde ich weiter unten zurückkommen.

Ein zweites Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol ist das Weindl, welches gewöhnlich bei der Aetherbereitung gegen das Ende der Destillation erhalten wird. Hennell *) war der erste, welcher es einer unmittelbaren quantitativen Untersuchung unterwarf, und dabei zu dem auffallenden Resultate gelangte: daß sich dasselbe als eine neutrale Verbindung von Kohlenwasserstoff (C. H.) mit Schwefelsäure charakterisire, welche durch Behandlung mit Kalilauge in Schwefelweinsäure und ein säurefreies Del zerfalle, dessen Bestandtheile sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Beziehung mit jenen des Delglases übereinstimmen, das heißt: sich als eine Verbindung von gleichen Mischungsantheilen Kohlenstoff und Wasserstoff verhalten.

Hennell's Versuche wurden bald darauf von Dumas und Boullay **) und von mir ***) gleichzeitig wiederholt, und wir fanden nicht allein keine Schwefelsäure im Weindl, sondern auch die Verhältnisse seiner Kohlenstoff- und Wasserstoff- Bestandtheile abweichend von denjenigen, worin sich diese Stoffe im Delgase befinden. Wir fanden nämlich dasselbe in dem Verhältnisse von 4 M. Anth. Kohlenstoff auf 3 M. Anth. Wasserstoff zusammengesetzt. Dumas und Boullay unterwarfen auch mehrere schwefelweinsäure Salz einer wiederholten genauen Untersuchung, welche ebenfalls keine Bestätigung der Hennellschen Versuche lieferten. Sie ließen zwar, wie ich bereits erwähnt

) a. a. O.

**) a. a. O.

***) Kastner's Archiv XII.128, XIV. 296.

habe, die Frage wegen der Zusammensetzung der Schwefelweinsäure unentschieden, fanden aber deren organische Grundlage, im Widerspruch mit Heeren, in denselben Verhältnissen wie das Weinöl zusammengesetzt. Anlangend die Erklärung der Aetherbildung, so ist diejenige Stelle in Dumas und Boullay's Abhandlung, wo diese Chemiker ihre Meinung darüber aussprechen, ohnstrittig der unbefriedigendste Theil dieser Arbeit; es scheint aber wenigstens bestimmt daraus hervorzugehen, daß sie die Bildung des Aethers als unabhängig von der Bildung der Schwefelweinsäure betrachten. Gegen diese letztere Meinung hat sich Hennell *) in seiner spätern Abhandlung förmlich erklärt, und sich bemüht zu zeigen, daß der Aether als ein aus der Zersetzung der Schwefelweinsäure hervorgehendes Produkt zu betrachten sey. Die Versuche, worauf Hennell diese Ansicht gründet, sind von Serullas weiter ausgeführt und vervollständigt worden; ich werde darauf zurückkommen.

Zuvor erlaube ich mir noch Folgendes aus meinen eigenen Arbeiten über diesen Gegenstand zu erwähnen. Als ich die Untersuchung Hennell's über die Zusammensetzung des Weinöls wiederholt, stellte ich auch mehrere Versuche an, in der Absicht, die noch nicht hinlänglich erforschten Umstände kennen zu lernen, welche bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol die Bildung der Schwefelweinsäure bedingen, indem ich die Ueberzeugung hatte, daß man nur in Folge der genauen Erforschung dieser Umstände zu einer richtigen Ansicht von den chemischen Verhältnissen dieser Säure gelangen könne. Zuerst suchte ich die absolute Menge Schwefelsäure zu bestimmen, welche beim Vermis-

*) Schweigger's Journ. XXV. 116.

schen von concentrirter Schwefelsäure mit wasserfreiem Alkohol sich bildet, gleich wie die absolute Menge Schwefelsäure, welche unzersezt bleibt. Dergleichen Versuche waren zwar schon von Witting *) und Hennell **) angestellt worden, allein da diese Chemiker sich dabei keines absoluten Alkohols bedient hatten, so konnten auch ihre Versuche keine bestimmten Resultate geben.

Ich fand 1) daß in einer Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. und völlig wasserfreiem Alkohol stets dieselbe Menge Schwefelweinsäure entsprechend $\frac{2}{3}$ der angewandten Schwefelsäure enthalten sind; 2) daß die Menge der gebildeten Schwefelweinsäure dieselbe bleibt, wenn auch das Quantum des angewendeten Alkohol bis auf $\frac{2}{3}$ von der angewandten Säuremenge verringert wird, in welchem Falle jedoch die Mischung mit möglichster Vermeidung aller Erhitzung vorgenommen werden muß; 3) daß die Bildung der Schwefelweinsäure nur innerhalb eines bestimmten Concentrationsgrades der Schwefelsäure statt findet, dessen genaue Gränze dann eintritt, wenn die Säure mit so viel Wasser verdünnt wird, daß sie ein spec. Gew. = 1,630 zeigt, in welchem Zustande der Verdünnung die Säure und das Wasser, womit sie verdünnt ist, gleich viel Sauerstoff enthalten; 4) daß die Menge der entstehenden Schwefelweinsäure in genauern Verhältnisse mit der Concentration der angewendeten Säure steht, d. h. daß je näher die Schwefelsäure der im Vorhergehenden bemerkten Gränze der Verdünnung steht, um so weniger Schwefelweinsäure gebildet wird, wenn man während der Vermischung der Schwefelsäure mit dem

*) Beiträge zur pharm. und medic. Chemie H. II.

**) a. a. O.

Alkohol alle Erhitzung vermeidet, während im Gegentheil bei einer Temperatur von $+ 112^{\circ}$ R. keine dergleichen Säure entsteht. 6) Daß beim Erhitzen einer Mischung aus gleichviel Schwefelsäure und Alkohol bis zum Sieden die Temperatur nach und nach bis auf 115° R. steigt, wobei in Folge der bei dieser hohen Temperatur eintretenden Zersetzung der Schwefelweinsäure, schwefelige Säure und Weinsöl entwickelt werden.

Aus diesen Resultaten zog ich nun den Schluß, daß die Bildung der Schwefelweinsäure hauptsächlich durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser bedingt werde, indem bei Einwirkung der Schwefelsäure auf absoluten Alkohol diese Verwandtschaft bewirkt, daß 2 Mischungstheile ersten Schwefelsäurehydrats $= 98$ 1 M. A. Sauerstoff $= 8$ an 1 M. A. Wasserstoff $= 1$ des Alkohols abtrennen, damit 1 M. A. Wasser $= 9$ bilden, wodurch $\frac{1}{2}$ M. A. der Säure $= 24\frac{1}{2}$ chemisch mit Wasser gesättigt, oder zum dritten Schwefelsäurehydrat ($\ddot{S}H^3$) umgewandelt wird. Zene 2 M. A. Schwefelsäure sind durch Verlust eines M. A. Sauerstoff in 1 M. A. Unterschwefelsäure $= 72 + 18$ Wasser verwandelt worden, und verbinden sich in diesem Zustande mit dem zersetzten Alkohol ($C^4H^5O^2$) $= 45$ zu der sogenannten Schwefelweinsäure. Eine Mischung aus gleichen Gewichtstheilen conc. Schwefelsäure und absoluten Alkohol enthält demnach in den Verhältnissen von 100 Theilen 15,68 wasserhaltige Schwefelsäure, 55,10 Schwefelweinsäurehydrat ($\ddot{S} + (C^4H^5O^2) + 2H$) und 31,22 unzersetzten Alkohol. Von der Richtigkeit dieser Verhältnisse habe ich mich mehrmals überzeugt, indem ich eine dergleichen Mischung mit Barytaulösung sättigte, und den entstandenen schwefelsauren Baryt sammelte. Die Menge desselben betrug in 3 Versuchen 21,75, 22,30 und 22,85

Procent *). Außerdem scheinen mir noch für die Richtigkeit dieser Ansicht von der Zusammensetzung der Schwefelweinsäure die Umstände von nicht geringem Gewichte zu seyn, daß die Schwefelweinsäure gleich wie die Unterschwefelweinsäure sich mit vielen Basen, womit die Schwefelsäure nur unlösliche Verbindungen bildet, zu leicht löslichen Salzen verbindet (z. B. das schwefelweinsäure Blei und Baryt), und zweitens daß sie in ihrem höchst concentrirten Zustande beim Erhitzen gleich wie die Unterschwefelsäure in Schwefelsäure und schwefelige Säure zerfällt. Ebenso steht auch diese präsumirte Zusammensetzung der Schwefelweinsäure im besten Einklang mit den Resultaten, welche Heeren im Verfolge seiner Analyse des schwefelweinsäuren Kalks erhielt. Heeren fand nämlich dieses Salz zusammengesetzt aus

Unterschwefelsaurem Kalk . . 0,6934

Organische Materie . . 0,3066

und diese letztere wiederum aus

Kohlenstoff . . . 0,16354

Wasserstoff . . . 0,05051

Sauerstoff . . . 0,11255

0,30660 **).

was genau der Formel $\text{Ca} + \text{S}^2 (\text{C}^4 \text{H}^5 \text{O}^2)$ entspricht.

Heeren's Analyse stimmt allerdings nicht vollkommen mit derjenigen von Dumas und Boullay überein, dies

*) Die Anstellung dieser Versuche erfordert, um genaue Resultate zu erhalten, große Vorsicht, bei der Vermischung der Säure mit dem Alkohol und Anwendung absolut reiner Substanzen.

**) Ueber die kleine Correction, welche ich mir hierbei erlaubt habe, siehe a. a. O. 299, so wie wegen der dabei vorkommenden Druckfehler B. XVI. 220.

ses kann jedoch hier keinen Einwurf abgeben, indem das von diesen letztern Chemikern untersuchte Salz in Folge der zur Austrocknung angewandten hohen Temperatur bereits eine theilweise Zersetzung erlitten hatte.

Außer denjenigen Versuchen, welche mich zu obigen Resultaten geführt haben, habe ich nach behufs einer genügenden Erklärung der bekanntlich beim Erhitzen einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure bis zum Sieden erfolgenden Bildung von Aether, mehrere anderweitige Untersuchungen angestellt, in deren Verfolge ich die Ueberzeugung gewann, daß die Schwefelweinsäure und der Aether ganz unabhängig von einander entstehen. Ich fand nämlich durch vielseitig wiederholte Versuche 1) daß bei dem gewöhnlichen Darstellungsproceß des Aethers die Bildung des letztern erst bei einer Temperatur von $95 - 100^{\circ}$ beginnt, während die Schwefelweinsäure vorzugsweise nur bei niedriger Temperatur entsteht und bei höherer Temperatur wieder zerfällt wird. 2) Daß Aether ebenfalls gebildet wird, wenn jede vorhergehende Entstehung von Schwefelweinsäure vermieden worden ist, und 3) daß die Aetherbildung bei niedriger Temperatur auf keinerlei Weise statt findet, man mag die Schwefelsäure in noch so großer Menge dem Alkohol zusetzen.

Ich glaube nun sowohl aus diesen Resultaten als auch aus der bekannten Zusammensetzung des Aethers, rücksichtlich der Bildung des letztern den Schluß ziehen zu müssen, daß die Entstehung des Aethers nicht allein durch die chemische Affinität der Säure zum Wasser bedingt werde, sondern auch durch das Vermögen der Säure den Alkohol in einer hohen Temperatur, welche seinen Siedepunkt weit übersteigt, zu fixiren, wodurch die integrirende Verwandtschaft zwischen seinen eignen Bestandtheilen geschwächt und dessen Zerfallen in Wasser und Aether herbeigeführt werde.

In der Absicht die Modificationen zu erforschen, welche die Anwesenheit einer Hyperoxyds während des Aetherbildungsprocesses hervorbringen würde, habe ich noch einige Versuche mit Anwendung von Manganhypersoxyd und von Chromsäure angestellt, und dabei gefunden, daß wenn Alkohol, Schwefelsäure und ein Hyperoxyd in gegenseitige Berührung gebracht werden, die Produkte der Destillation je nach den angewandten quantitativen Verhältnissen dieser Substanzen verschieden ausfallen, in jedem Falle aber Essigsäure erzeugt werde. Bei Anwendung einer Mischung aus $122\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure, 46 Theilen Alkohol und 178 Theilen Manganhypersoxyd bestand das Produkt aus reiner Essigsäure. Dieselben Verhältnisse Säure und Alkohol mit der halben Menge Oxyd lieferten schweren Essigäther (Sauerstoffäther). $122\frac{1}{2}$ Th. Säure, 92 Th. Alkohol und 178 Th. Manganhypersoxyd lieferten Essigäther *).

So weit war nun die Erforschung dieses Gegenstands gediehen, als Serullas seine äußerst interessanten Beobachtungen bekannt machte **). Dieser Chemiker ist, in Folge der aus seinen Versuchen erhaltenen Resultaten, der Meinung, daß die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol entstandene Säure sich keinesweges als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer vegetabilischen Materie verhalte, sondern vielmehr als eine Verbindung von unzersehter Schwefelsäure mit Aetherbestandtheilen betrachtet werden müsse, und daß in sofern die Erzeugung von Unterschwefelsäure durch seine Versuche wider-

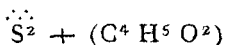
*) Das Ausführlichere dieser Versuche in Kastner's Archiv B. XIV. 308.

**) Ann. de Chim. et de Phys. XXIX. 152. Schweigg. Journ. XXV. 147.

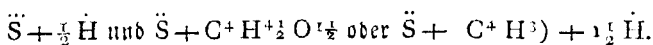
legt sey, auch die hierauf gebanten unvollständigen und ungenügenden Erklärungen der Erscheinungen bei der Aetherbildung nicht mehr für gültig angesehen werden können. Serullas erhielt durch Destillation von Alkohol mit $2\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure und nachheriger Behandlung des Destillats mit Wasser und im Luftverdünnten Raume, eine neutrale im Wasser unter sinkende Substanz, welche er in Folge einer weitem Untersuchung für eine neutrale Verbindung von Kohlenwasserstoff, Aether und Schwefelsäure hält und neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff nennt. Er fand, daß diese Substanz durch Erhitzen mit Wasser in ein leichtes krystallisirbares Del und eine saure Flüssigkeit zerfällt, welche letztere wiederum bis zum Sieden erhitzt in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt wird. Jenes krystallisirbare Del fand Serullas aus 85,71 Kohlenstoff und 14,29 Wasserstoff zusammengesetzt, die saure Flüssigkeit hingegen fand er als identisch mit der auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Schwefelweinsäure. Er nennt diese Säure in ihrem höchst concentrirten Zustande sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff und sieht dieselbe als zusammengesetzt an aus Schwefelsäure und Aether; mit Wasser bis zum Sieden erhitzt zerfällt sie, gleich wie ihre salzartigen Verbindungen in Schwefelsäure und Alkohol.

Ich habe Serullas Versuche wiederholt, und mich rücksichtlich der Erscheinungen von deren Richtigkeit überzeugt, in Beteoff seiner Folgerungen bin ich aber weit entfernt, seine Meinung zu theilen, da ich mich vollkommen überzeugt habe, daß diese sämtlichen Thatsachen sich eben so genügend nach derjenigen Ansicht erklären lassen, wonach die Unterschwefelsäure als Bestandtheil der Schwefelweinsäure angesehen wird. Daß Serullas bei seiner Analyse des sogenannten neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs 55,02 Schwefelsäure als Bestandtheil dieser Verbindung

erhielt, beweist noch nicht die Präexistenz dieser Säure, sondern diese Annahme ist nur in der Voraussetzung, daß es sich also verhalte, begründet *). Eben so gut und ihrer anderweitigen Eigenschaften angemessener kann diese Verbindung auch als eine Zusammensetzung aus 2 Mischungsantheilen schwefeliger Säure 2 M. A. Dreiviertel: Kohlenwasserstoff und 3 M. A. Wasser ($2 \ddot{S} + 2 (C^+ H^3) + 3 \dot{H}$) betrachtet werden, welche in Folge der bei der Siedhize eintretenden Zersetzung der in der Mischung von Schwefelsäure und Alkohol enthaltenen Schwefelweinsäure sich bildet, auf die Weise, nämlich daß 1 Theil dieser letztern Verbindung, repräsentirt durch



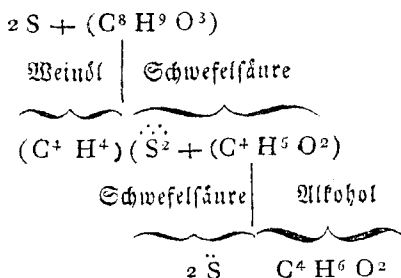
verwandelt wird in



Man erhält übrigens im Verhältniß zu den angewandten Materialien nur sehr wenig von der neutralen Verbindung, was sich wohl hinlänglich daraus erklärt, daß der größte Theil derselben sogleich nach ihrem Entstehen von der zu gleicher Zeit regenerirten Schwefelsäure, zu deren Sättigung die hinlängliche Menge Wasser nicht vorhanden ist, wieder zersetzt wird. Beim Erhitzen in Berührung mit Wasser zerfällt die neutrale Verbindung zuerst in einfachen Kohlenwasserstoff und Schwefelweinsäure; letztere endlich bei fortgesetzter Erhitzung in Schwefelsäure und Aether, und zwar folgendermaßen:

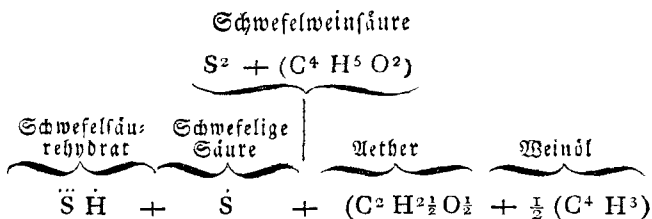
*) Das vollständige Ereigniß aus Serullas Analyse
 war 0,5502 Schwefelsäure.
 0,3305 Kohlenstoff.
 0,0549 Wasserstoff.
 0,0611 präexistirendes Wasser.

Neutrale Verbindung:



letzterer nämlich durch Aufnahme 1 M. A. von Wasser.

Diese Aetiologie erklärt auch sehr genügend den Unterschied in der Zusammensetzung des auf diesem Wege erhaltenen Weinöls, von einer des bei der Destillation des Aethers erhaltenen Antheils säuerfreien Oels, welches nach Dumas und Boullay's und meiner Analyse als eine Verbindung von C^4H^3 betrachtet werden muß, und ohne Zweifel seine Entstehung der in hoher Temperatur erfolgenden raschen Zersetzung eines Theils der im Aethergemische enthaltenen Schwefelweinsäure in Schwefelsäurehydrat, schwefelige Säure, Aether und diesem Weinöl verdankt. Diese Zersetzung läßt sich sehr gut durch folgende Formel veranschaulichen.



Die Entstehung von Kaliumsulfurid, welche Serullas bei der durch Erwärmung herbeigeführten Einwirkung von Kalium auf jene neutrale Verbindung beobachtete, scheint mir nach der gegebenen Ansicht von ihrer Zusammensetzung bei weitem erklärlicher zu seyn, denn dieses Verhalten ist

ganz demjenigen analog, welches Kalium gegen schwefelige Säure zeigen würde. Ueberhaupt lassen sich alle übrigen Erscheinungen, welche Serullas im Verfolge seiner Versuche mit den von ihm sogenannten neutralen und sauren Kohlenwahlenwasserstoff beobachtete, ebenfalls vollkommen hiernach erklären, und es bietet diese Ansicht in keinem Falle so auffallende Anomalien dar, als die entgegengesetzte, wonach diese aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol resultirenden merkwürdigen Produkte als neutrale und saure schwefelsaure Verbindungen angesehen werden. Auch kann die Annahme einer schwefeligsauren Naphtha keinen Einwurf geben, nachdem Dumas und Boullay's auf eine vollkommen überzeugende Weise die Zusammensetzung der Salpeternaphtha aus salpetriger Säure und Aetherbestandtheilen nachgewiesen haben.

Somit glaube ich nun durch diese Darstellung zur Genüge dargethan zu haben, daß durch Serullas Versuche die Entstehung von Unterschwefelsäure keinesweges so ausgemacht widerlegt ist, als dieser Chemiker zu glauben scheint *), und ich finde mich durch dieselben nicht im ge-

*) Serullas scheint noch großes Gewicht darauf zu legen, daß die schwefelweinsäuren Salze beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure sich ganz abweichend von den unterschwefelsäuren Salzen verhalten, indem während die letztern hierbei schwefelige Säure mit lebhaftem Aufbrausen entwickeln, die ersteren in diesem Falle nie schwefelige Säure noch sonst ein Gas entbinden, sondern bloß beträchtlich viel Kohle absetzen. Serullas meint, es sey dieses ein unterscheidendes Merkmal, welches die Annahme einer Identität zwischen diesen verschiedenen Salzen hätte beseitigen sollen. Meinerseits bin ich aber der Meinung, daß auch nach der von mir entwickelten Ansicht von der Zusammensetzung der Schwef-

ringsten veranlaßt, meine Ansicht von der Entstehung des Aethers zu ändern, obgleich ich wohl die Ueberzeugung erlangt habe, daß im Verlaufe der in der Siedhitze erfolgenden Zersetzung der Schwefelweinsäure wohl etwas Aether nach der oben gegebenen Formel unabhängig von dessen nachheriger Entstehung gebildet werden kann. In dem entgegengesetzten Falle, wo man nämlich die ganze Aetherbildung von der Zersetzung der Schwefelweinsäure abhängig betrachtet, kann man nicht umhin anzunehmen, daß beim Sieden der aus Schwefelsäurehydrat, Schwefelsäure und Alkohol bestehenden Mischung in eben demselben Moment, wo die Schwefelweinsäure in Schwefelsäure und Aether zersetzt werde, sich dergleichen von neuem bilde u. s. f.; es ist mir nicht möglich, mich mit einer solchen Annahme zu befremden.

felweinsäure, dieser Erfolg ebenfalls nicht anders als für ganz folgerecht anzusehen ist, indem beim Zusammen-
treffen von concentrirter Schwefelsäure mit einem schwefelweinsäuren Salze die Wirkung zuerst dahin geht, dem Salze einen Theil seines Hydratwassers zu entziehen, wodurch nothwendigerweise eine Zersetzung des letztern in Schwefelsäure und leichtes Weινόhl (C. H.), welches verkohlt wird, herbeigeführt werden muß. Bringt man dagegen beide Stoffe unter Mitwirkung der Wärme oder in sehr concentrirtem Zustande mit einander in Berührung, so wird jederzeit in Folge der raschen Einwirkung ein Theil der Unterschwefelsäure in Schwefelsäure und schwefelige Säure zersetzt. Letzterer Fall fand z. B. statt, als ich schwefelweinsäuren Kalk mit Wistriolöl, welches ich vorher mit einer bedeutenden Menge wasserfreier Schwefelsäure angeschwängert hatte, übergoß. Als ich statt concentrirter Schwefelsäure, dergleichen von 1,780 Eigenschweren mit Vermeidung aller Erhitzung anwendete, erhielt ich als Produkt, Aether.

Uebrigens läßt sich auch die Aetherbildung durch Vereinigung beider Ansichten auf eine Weise erklären, daß ein Theil des Aethers durch eine in hoher Temperatur erfolgenden Zersetzung der Schwefelweinsäure $= S^2 + C^4 H^5 O^2$ in 2 S und Aether ($C^4 H^5 O^1$) entstehe, während ein anderer Theil durch Einwirkung der regenerirten Schwefelsäure auf den Alkohol, durch Entziehung von Wasserbestandtheilen erzeugt worden. Aber auch hierbei muß man annehmen, daß endlich ein Zeitpunkt eintreten müsse, wo alle Schwefelweinsäure zersetzt und der Aether sich lediglich durch einfache Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol ohne Desoxydation oder vorangehende Bildung anderweitiger Zusammensetzungen erzeuge, z. B. im Geiger'schen Aetherbildungsproceß.

Die Sache mag sich nun verhalten wie sie wolle, immer wird es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich bleiben, mit Evidenz zu entscheiden, welche Ansicht die richtigere sey; bis dahin glaube ich aber, daß es am besten gethan sey, diejenige Erklärung für die wahrscheinlichste zu halten, welche mit erwiesenen Thatsachen am wenigsten in Widerspruch steht.

Nachträgliche Bemerkungen, das praktische Verfahren zur Darstellung des Aethers betreffend;
von Ebendenselben.

Herr Dr. Zier hat kürzlich den Vorschlag gemacht, die Darstellung des Aethers durch Anwendung von metallenen und namentlich kupfernen Destillationsblasen statt gläserner Retorten zu vereinfachen; indem er zugleich durch Versuche darthut, daß das Kupfer in einer siedenden Mischung von Schwefelsäure und Alkohol gar nicht oder doch nur unbedeutend angegriffen werde. So sehr es nun auch

von jeher mein Bestreben gewesen ist, wo es unbeschadet der Güte des Präparats geschehen kann, die pharmaceutischen Operationen zum Vortheil des Arbeiters zu vereinfachen, so kann ich doch in diesem Falle der Ansicht des Herrn Dr. Zier nicht beistimmen, und zwar aus folgenden Gründen: Die Unlöslichkeit des Kupfers in einem siedenden Aethergemische hat keinesweges so unbedingter Weise statt, als es aus den Zierschen Versuchen zu erhellen scheint, indem im Verfolge der Operation in der That ein Zeitpunkt eintritt, wo das Kupfer unter heftiger Entwicklung von schwefligsaurem Gase aufgelöst wird, und zwar von dem Momente an, wo die in dem Gemische enthaltene Schwefelweinsäure, in Folge der fortgesetzten Erhitzung vollständig zersezt worden ist, und die Säure den zur Auflösung des Kupfers erforderlichen Concentrationsgrad erlangt hat. Durch diesen Umstand, von dessen Richtigkeit man sich leicht überzeugen kann, wenn man bei Befolgung des bekannten Weigerschen Verfahrens etwas metallisches Kupfer zugleich mit in die Retorte bringt, werden aber die übrigen mit dem Zierschen Verfahren verbundenen Vortheile gar sehr vermindert, indem es wohl dabei für keinen geringen Uebelstand gelten dürfte, daß man bei Anstellung der Destillation aus kupfernen Blasen sich der so sehr zweckmäßigen Weigerschen Vorrichtung nicht bedienen könnte, eines Theils weil in diesem Falle, wie bereits erwähnt, das Kupfer ziemlich bedeutend angegriffen wird, andern Theils weil es doch wegen der Unmöglichkeit, die siedende Flüssigkeit beobachten zu können, ziemlich schwierig seyn dürfte, das Zufießen des Weingeistes in richtigem Maaße abzulassen.

Der Vorwurf wegen der leichten Zerbrechlichkeit der gläsernen Geräthschaften ist nur ein Vorurtheil, ich bediene

mich seit mehreren Jahren Tag für Tag eines und desselben Apparats zur Aetherbereitung, und er ist noch immer unversehrt, ich zweifle sehr, daß sich dasselbe von der kupfernen Blase möchte sagen lassen.

Ich glaube einem oder dem andern vielleicht einen Gefallen zu erweisen, wenn ich hier eine mit Abbildung erläuterte Beschreibung dieses Apparats mittheile. A. eine Tubulatretorte, worin die Aethermischung aus 6 Pfund Alkohol von 80% und 8 Pfund concentrirte Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. enthalten ist. B. eine zur Aufnahme des Weingeistes von 90% bestimmte zweimündige Flasche, welche mittelst der Heberöhre a mit der Retorte nach der auf der Figur bezeichneten Weise in Verbindung gesetzt wird. Diese Röhre besteht selbst aus zwei Stücken, welche durch den messingenen Hahn b verbunden sind. Dieser Hahn dient dazu, das Zufließen des Weingeistes nach Willkür entweder beschleunigen oder verringern oder auch ganz abschließen zu können; dasjenige Ende der Heberöhre, welches in die Retorte reicht c, ist am Ende etwas ausgezogen und taucht 1 — 2 Linien in die Flüssigkeit ein. C. die tubulirte Vorlage, deren Tubus nach unten gekehrt ist; sie dient zur Condensation der Dämpfe und ruht auf einem blechernen mit 3 hölzernen Füßen versehenen Tamburet D. von der bezeichneten Form. In dem Tubus der Vorlage ist das der größern Dauerhaftigkeit wegen aus Zinn oder Blei verfertigte Rohr d mittelst eines durchbohrten Propfen, fetten Kitts und Blase befestigt und mündet in der daneben stehenden und mit einem Hals von Gantschuk versehenen Flasche E, welche zur Aufnahme des Destillats bestimmt und noch zur größern Sicherheit mit einer zweiten nicht vollkommen luftdicht verschlossenen Flasche durch das Rohr e verbunden ist. Die Fugen der Vorlage werden ebenfalls mit

ausgetrocknetem und durch Stoßen in einem erwärmten Mörser wieder erweichten fetten Kitt aus weißen Bolus und Leinöl lutirt und außerdem noch mit nasser Blase überbunden.

Behufs der Abkühlung der Vorlage ist oberhalb derselben auf eine schickliche Weise, deren Einrichtung von der Localität abhängt, ein Gefäß angebracht, woraus ein fortwährender Strom kaltes Wasser auf die Vorlage fällt, und durch die Oeffnung f des Tamburats in ein untergefügtes Gefäß wieder gesammelt werden kann. Um das Abfließen des Wassers längs dem Tubus der Vorlage zu verhüten, wird der innere Rand des Tamburats, worauf letztere ruht, mit dem oben erwähnten Kitt sorgfältig umgeben, und allenfalls werden noch die den Boden der Vorlage berührenden Ränder mit etwas Del bestrichen.

Sobald nun zur Destillation geschritten werden soll, so wird die Flasche B. mit 90prozentigen Alkohol gefüllt, dergleichen auch die Heberöhren, indem man den Hahn öffnet und zur Oeffnung der Flasche stark hineinbläst. Man verschließt darauf den Hahn wieder von neuem, erhitzt durch untergelegtes Feuer den Inhalt der Retorte bis zum lebhaften Sieden, und läßt, sobald dieses ohngefähr eine Viertelstunde angehalten hat, den Weingeist in dem Maasse nachfließen, daß die Flüssigkeit immer in demselben Niveau bleibt. Bei einiger Aufmerksamkeit und guter Abkühlung der Vorlage lassen sich bei dieser Vorrichtung täglich 25—30 Pfund Weingeist in Aether verwandeln, dessen Betrag nach der Rectifikation, welche ihrerseits sehr zweckmäßig aus der Blase vorgenommen werden kann, ohngefähr $\frac{2}{3}$ der verwandten Weingeistmenge ausmachen wird. Auch die

Menge des Aethers, welche mittelst einer und derselben Säure erhalten werden kann, ist erstaunlich groß, indem ich öfters bei täglich fortgesetzter Destillation 4 — 5 Monate lang, ohne weder die Säure zu wechseln noch den Apparat auseinander zu nehmen, destillirt habe; man hat nur hierbei darauf zu sehen, daß der Inhalt der Retorte sich nicht bedeutend unter dem ursprünglichen Niveau vermindere, was durchaus mit keiner Schwierigkeit verbunden ist, indem man mit Hülfe des Hahns das Zulassen von Weingeist vollkommen in seiner Gewalt hat. Um jedem möglichen gefahrbringenden Aufstoßen der Flüssigkeiten in der Retorte zu verhüten, kann man noch zur größern Vorsicht ein spiralförmig gewundenes Stück Platindrath in dieselbe bringen.

