

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band I. Jahrgang 1871.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1871.

In Commission bei G. Franz.

Herr Erlenmeyer spricht

„über sauerstoffhaltige Aethylverbindungen.“

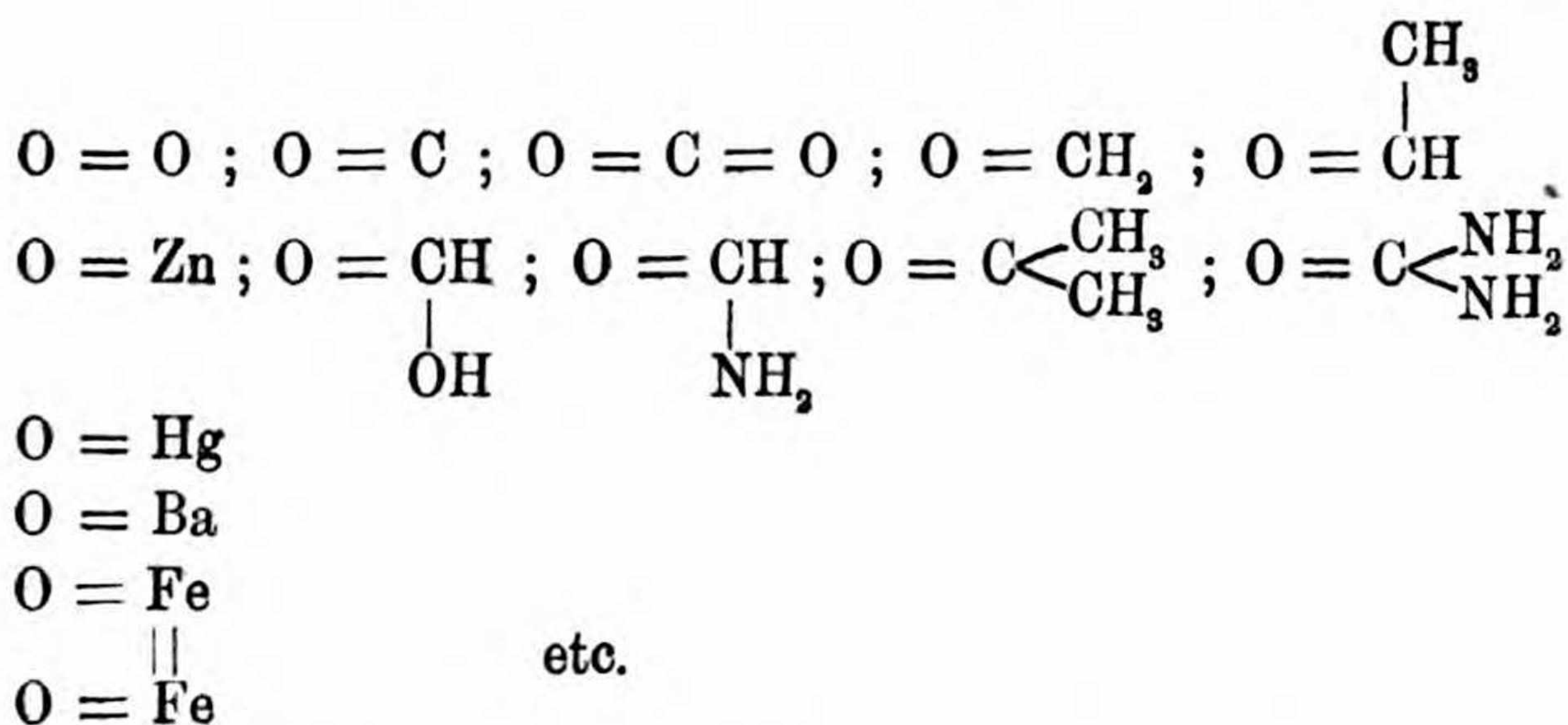
Die Chemiker haben sich dem Studium der Sauerstoffverbindungen von jeher mit besonderer Vorliebe hingegeben, aber erst seit der Entwicklung der Typentheorien zu der Lehre von der Werthigkeit der Elemente und der Constitution der Verbindungen hat man sich bemüht, über die Art und Weise, wie in den Molekülen der verschiedenen Oxyde die Sauerstoffatome mit anderen Atomen in Verbindung stehen, eine bestimmte Vorstellung zu gewinnen.

Trotz der fortgesetzten Bemühungen in dieser Richtung ist aber noch immer eine nicht unbedeutende Zahl von Sauerstoffverbindungen übrig geblieben, in welchen man die Ansatzweise der Sauerstoffatome an anderen Atomen entweder gar nicht kennt, oder noch nicht so sicher anzugeben vermag, dass alle oder doch die meisten Chemiker darüber zu einerlei Ansicht gekommen wären. Ich erwähne in letzterer Beziehung nur die Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

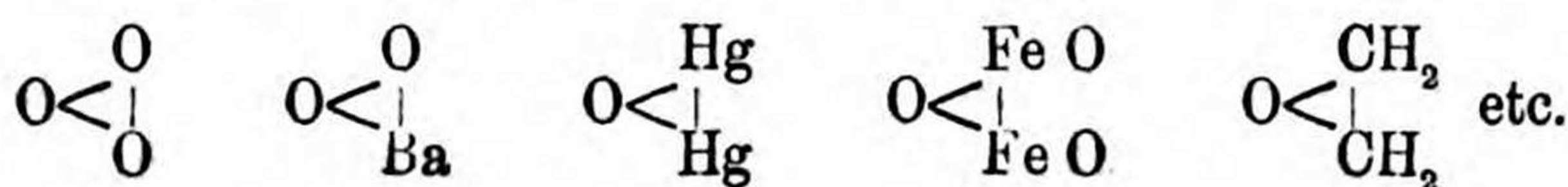
Es erschien mir daher sehr wünschenswerth, Mittel und Wege aufzusuchen, die uns in den Stand setzen könnten, zu entscheiden, welche von den verschiedenen Meinungen die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Fassen wir die Oxyde zusammen, deren Constitution von der Majorität der Chemiker, wenigstens soweit sie die Bindung des Sauerstoffs betrifft, in gleicher Weise aufgefasst wird, so lassen sich dieselben in folgende Gruppen classificiren:

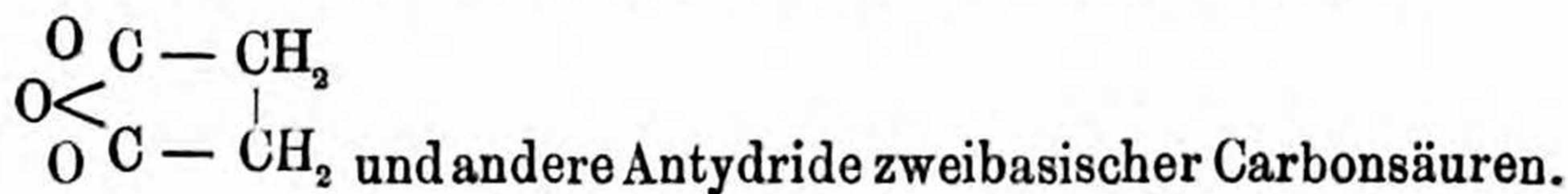
- 1) Oxyde, in welchen ein Sauerstoffatom mit 2 Aequivalenten eines und desselben anderen Atoms verbunden ist z. B.



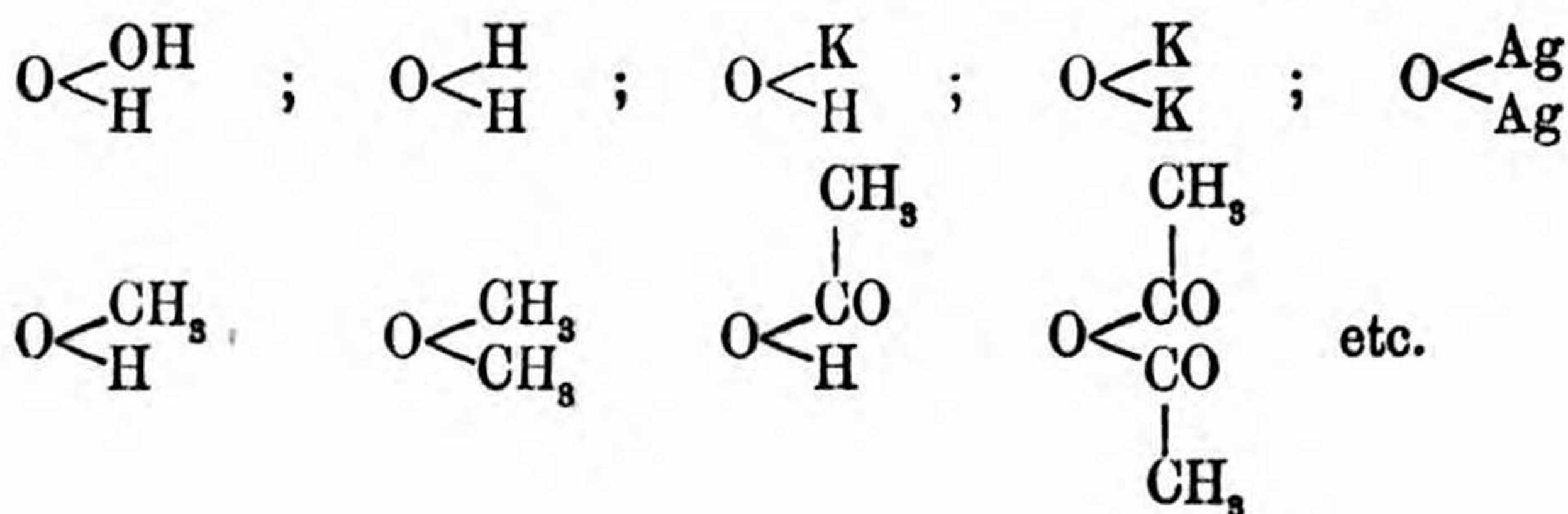
2) Oxyde, in welchen ein Sauerstoffatom mit 2 Aequivalenten vereinigt ist, die 2 verschiedenen aber direct miteinander verbundenen Atomen angehören z. B.



3) Oxyde, in welchen ein Sauerstoffatom an 2 Aequivalente von 2 verschiedenen Atomen gebunden ist, die zwar nicht direct miteinander, aber durch Vermittlung anderer Atome zu einer Atomenkette vereinigt sind z. B.



4) Oxyde, in welchen ein Sauerstoffatom mit 2 Aequivalenten, die zwei verschiedenen weder direct noch indirect miteinander verbundenen Atomen angehören z. B.



Es ist klar, dass man in diesen 4 Gruppen noch sehr verschiedene Abtheilungen und Unterabtheilungen machen kann und muss, die sich zum Theil schon aus den angeführten Beispielen von selbst ergeben. Es ist andererseits aus den wenigen Beispielen auch schon ersichtlich, dass manche Verbindungen, welche mehrere Atome Sauerstoff enthalten, in verschiedene Gruppen zugleich gehören, z. B. gebürt den verschiedenen Carbonsäuren ein Platz in der ersten wie in der vierten Gruppe.

Ich legte mir nun die Frage vor, ob es nicht möglich wäre, ein gewisse Uebereinstimmung in dem chemischen Verhalten der einer Gruppe beziehungsweise Abtheilung angehörenden Oxyde und eine deutlich hervortretende Verschiedenheit in dem Verhalten der den verschiedenen Gruppen resp. Abtheilungen zugetheilten Oxyde zu constatiren, so dass man gewissermassen zu bestimmten Gruppen- resp. Abtheilungsreactionen gelangen könnte, mit Hülfe deren man die Verbindungen von zweifelhafter Stellung in eine bestimmte Gruppe resp. Abtheilung einzureihen im Stande wäre. Um diese Frage zu beantworten, ja um nur zu erfahren, ob sich solche Gruppenreactionen ausfindig machen lassen, ist begreiflicherweise eine sehr grosse Summe von Experimenten erforderlich. Ich hielt es daher für zweckmässig, zunächst die einfachsten Fälle in Betracht zu ziehen, und vorerst womöglich nur solche Oxyde der verschiedenen Gruppen und Abtheilungen einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen, in welchen dieselben Elemente, diese aber in entsprechend verschiedener Verbindungsweise mit dem Sauerstoff enthalten sind.

Für meine ersten Versuche hatte ich kohlenstoffhaltige Sauerstoffverbindungen gewählt, und da ich fand, dass die bei den einzelnen Versuchen zu Tage tretenden Ergebnisse auch abgesehen von dem angedeuteten Zusammenhang untereinander, oft an sich schon interessant genug sind, um mitgetheilt zu werden, so habe ich bisher schon manche von

diesen Ergebnissen veröffentlicht. Ich deutete dabei die Beziehungen, in welchen dieselben zu einander stehen, nur dadurch an, dass ich die betreffenden Mittheilungen als Notizen aus den Studien über die kohlenstoffhaltigen Sauerstoffverbindungen bezeichnete. Weil ich glaube annehmen zu dürfen, dass derartige Notizen für den Leser ein grösseres Interesse gewinnen, wenn er auch die allgemeineren Gedanken, welche dieselben veranlasst haben, kennt, so hielt ich es für zweckmässig, den Mittheilungen weiterer Resultate meiner Studien über die Oxyde obige Andeutungen vor auszuschicken.

Als nächstliegende Untersuchungsobjecte habe ich mir den Aethylalkohol, Aethyläther, den Aethylaldehyd, den Aethylenglycol, das Aethylenoxyd und diesen analoge Verbindungen gewählt, und in dem Folgenden erlaube ich mir einige den Aethylalkohol und den Aethyläther betreffende Versuche mitzutheilen.

I. Versuche über Alkoholbildung aus Aether und Aetherbildung aus Alkohol unter dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure und höherer Temperaturen.

Reynoso hat bekanntlich Ann. chim. phys. [3] 48. 435. gezeigt, dass Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure von verschiedenem, bis zu $\frac{1}{2}$ Proc. Gehalt an Schwefelsäurehydrat bei Temperaturen von 100 bis 200° in Aether übergeführt wird. Es war danach eigentlich wenig Hoffnung vorhanden, durch schwefelsäurehaltiges Wasser aus Aether Alkohol darstellen zu können. Trotzdem habe ich mit Herrn Tscheppe einige dahinzielende Versuche angestellt. ¹⁾

Alkoholfreier Aether wurde mit dem 4fachen Volum Wasser und einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure in eine starke Glasröhre eingeschlossen und dann in Eiswasser auf 0° abgekühlt. Die Aetherschicht wurde bei

1) Vgl. Zeitschr. f. Chemie 1868. 342.

dieser Temperatur mit einem Millimetermassstab gemessen, sie hatte eine Höhe von 88 Mm. Die Röhre wurde nun in dem in Band 139 der Annalen S. 75 beschriebenen Apparate etwa 6 Stunden bei 120° erhitzt. Das Aethervolum zeigte schon eine kleine Verminderung, nachdem die Flüssigkeit, wie vor allen Messungen auf 0° abgekühlt war. Um möglicherweise den Process zu beschleunigen, wurde die Röhre höher erhitzt, und nachdem sie mehrere Tage einer Temperatur zwischen 150 und 180° ausgesetzt worden war, hatte sich die Aetherschicht auf 20 Mm. verringert. Nach diesem Erfolge glaubten wir den Process rascher zu Ende führen zu können, wenn wir die Röhre noch höher erhitzten. Aber schon nach 6 stündiger Erhitzung auf eine Temperatur von 220 bis 250° war die Aetherschicht von 20 Mm. wieder auf 34 Mm. gestiegen.

Als das Rohr vor der Lampe geöffnet wurde, entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas.

Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben entleert und aus dem Wasserbad destillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kali, zuletzt mit Aetzbaryt entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Nach wiederholten fractionirten Destillationen wurde bei 78° ein ätherfreier Alkohol erhalten, dessen Elementaranalyse mit der Berechnung stimmende Zahlen lieferte ²⁾ und dessen spec. Gew. bei $11^{\circ} = 0,79481$ gefunden wurde.

Da für die Rückbildung des Aethers aus Alkohol die Menge der wässerigen Flüssigkeit viel grösser, dagegen auch die Temperatur höher war, als bei irgend einem der von Reynoso ausgeführten Versuche, so hielt ich es anfangs für

2) 0,3006 grm. Substanz gaben 0,5741 CO_2 und 0,3572 H_2O .

Berechnet	Gefunden
C 52,18	52,08
H 13,04	13,23.

möglich, dass Alkohol, trotz der Gegenwart von Wasser nur durch höhere Temperatur in Aether übergeführt werden könne. Wir liessen desshalb Alkohol mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr, das zur Vermehrung der Wärmeleitung mit Glasscherben gefüllt war, mehrere Tage lang einer Temperatur von 300 bis 330° ausgesetzt, es hatte sich aber nicht die geringste Menge von Aether gebildet. Es war demnach ziemlich sicher, dass die Schwefelsäure einen wesentlichen Antheil an der Rückbildung des Aethers genommen hatte. Um diess ausser Zweifel zu setzen, habe ich noch einige Versuche angestellt, bei welchen ebenfalls das Verhältniss der verdünnten Schwefelsäure zu dem Alkohol ein grösseres und die Temperatur eine höhere, dagegen die Zeit der Erhitzung eine kürzere war, wie bei den Reynoso'schen Versuchen.

1. 19 grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) wurde mit 10 grm. Alkohol von 0,82 spec. Gew. bei 15° im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden lang bei 234° erhitzt. Es hatte sich in dieser Zeit schon eine beträchtliche Aetherschicht gebildet und beim Oeffnen des Rohres entwich Aethylen, das nur zum Theil aufgefangen und in Aethylenbromür übergeführt wurde.

2. 29 grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) wurde mit 8 grm. des gleichen Alkohols (wie in 1) etwa 4 Stunden bei 226 bis 230° erhitzt. Es hatte sich viel Aether gebildet und beim Oeffnen des Rohres entwich Aethylen, das durch Schwefelsäure in Brom geleitet 1,2 grm. Aethylenbromür lieferte.

3. 29 grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) wurde mit 8 grm. Alkohol (wie unter 1) etwa 4 Stunden einer Temperatur von 226° bis 230° ausgesetzt, es hatte sich ungefähr 1 Cc. Aether als Schicht abgesondert und Aethylen gebildet.

4. 29 grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) wurde mit 10 grm. Alkohol (0,82) 2 Stunden bei 235° erhitzt, es hatte

sich ungefähr ebensoviel Aether, wie im vorigen Versuch abgeschieden und so viel Aethylen gebildet, dass 1 grm. Aethylenbromür erhalten wurde.

5. 27 grm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) mit 6 grm. Alkohol (0,82) 2 1/2 Stunde bei 220 bis 226° erhitzt, hatte nur eine sehr dünne Aetherschicht abgeschieden, die sich aber beim Destilliren vermehrte. Es hatte sich auch hier Aethylen gebildet und in der wässrigen Flüssigkeit war Aethylschwefelsäure enthalten, die durch Ueberführen in krystallisirtes Barytsalz und Verbrennen desselben nachgewiesen wurde.

6. Um noch zum Ueberfluss zu constatiren, dass auch bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Aether Aethylen und Aethylschwefelsäure erzeugt würden, habe ich 27 grm. verdünnte Schwefelsäure 1 : 10 mit 4 grm. Aether 5 Stunden bei 190° erhitzt und in der That waren beide Körper gebildet worden.

Bei allen diesen Versuchen konnte auch der Geruch der sehweffigen Säure wahrgenommen werden.

Es scheint mir nun aus den Versuchen von Reynoso und aus den meinigen hervorzugehen:

1. Dass sowohl Alkohol als Aether mit Schwefelsäure auch bei Gegenwart von viel Wasser in höherer Temperatur Aethylschwefelsäure zu bilden im Stande ist.

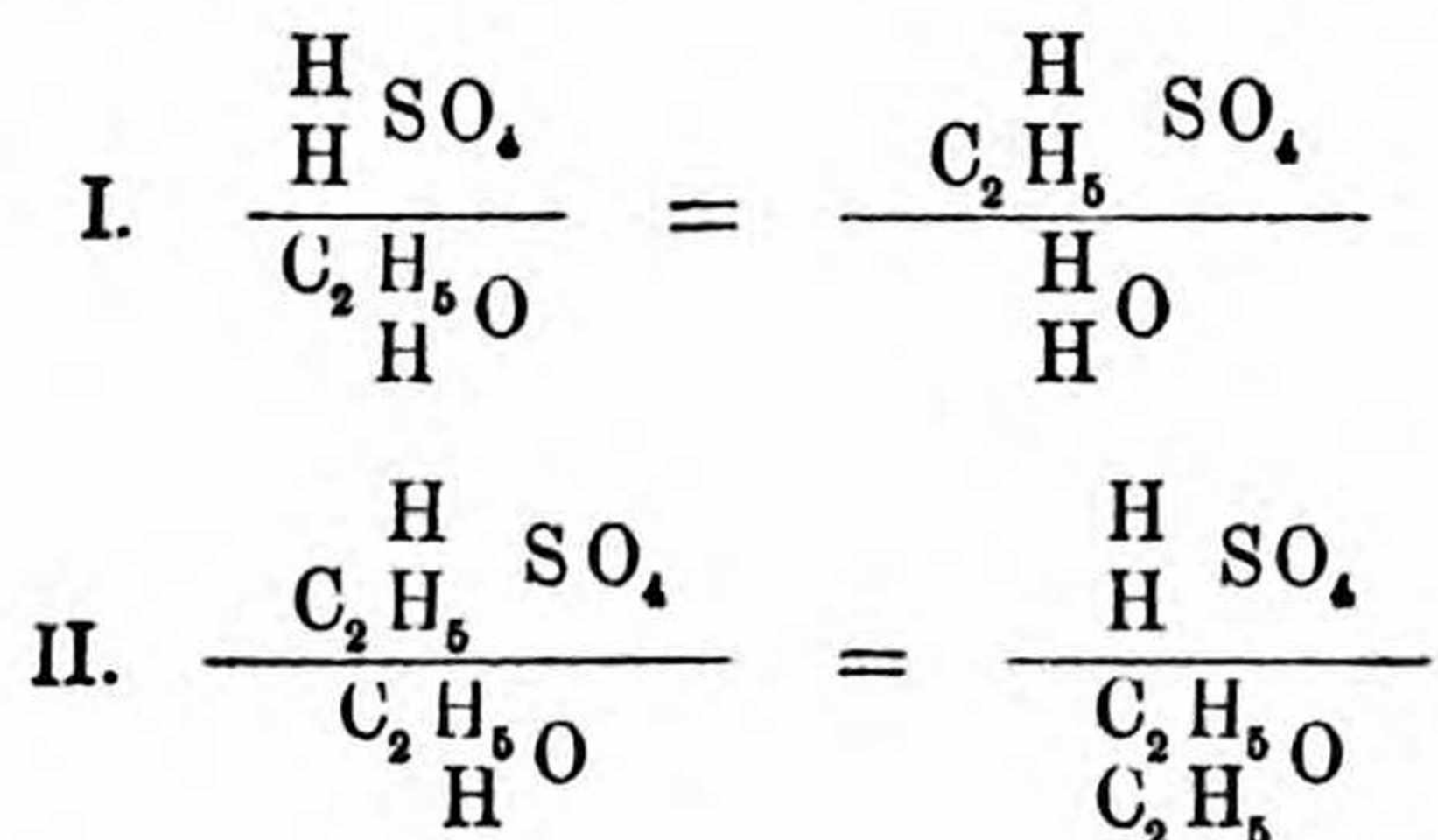
2. Dass sich innerhalb gewisser Temperaturgrenzen Wasser, auch bei Gegenwart einer gewissen Menge Alkohol, vorzugsweise mit der Aethylschwefelsäure in Schwefelsäure und Alkohol zersetzt.

3. Dass bei Ueberschreitung dieser Temperaturgrenzen und Einhalten eines bestimmten Verhältnisses von Alkohol in der Flüssigkeit oder bei Ueberschreitung des bestimmten Verhältnisses von Alkohol und Einhalten der früheren Temperaturgrenzen vorzugsweise der Alkohol mit der Aethylschwefelsäure unter Bildung von Aether in Wechselwirkung tritt.

4) Dass trotz der Gegenwart von viel Wasser und Alkohol bei gewissen höheren Temperaturen ein Theil der Aethylschwefelsäuremoleküle in Aethylen und Schwefelsäure und wahrscheinlich auch ein geringerer Theil in Aethylen, Schwefligsäureanhydrid und Wasser gespalten wird, während ein anderer Theil ganz unangegriffen bleibt.

II. Bildung von Aether aus Alkohol unter dem Einfluss von Schwefelsäure - Aethylester und von Aethylschwefelsäure.

Williamson³⁾ setzt bekanntlich den Vorgang bei der Aetherbildung nach dem Boullay'schen continuirlichen Verfahren mit folgenden Gleichungen auseinander:



und fügt hinzu: „die hierbei wieder gebildete Schwefelsäure giebt in Berührung mit Alkohol wieder Schwefelweinsäure, die wie vorher wirkt und so geht der Process beständig fort, wie die Praxis lehrt.“

Da bei dieser Auseinandersetzung die Existenz der beiden Schwefelsäurehydrate $\text{SO}(\text{OH})_4$ und $\text{S}(\text{OH})_6$ und der entsprechenden, wahrscheinlich in der Aethermischung vorhandenen Verbindungen $\text{SO}(\text{OH})_3\text{OC}_2\text{H}_5$ und $\text{S}(\text{OH})_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ sowie der Umstand, dass die Destillation von Wasser erst in einem späteren Stadium des Processes eintritt, nicht berücksichtigt

3) Annal. Chem. Pharm. 77. 43.

sind, da ferner bei dem Boullay'schen Process neben Aether immer schwefelsaurer Aethylester und Aethylen auftreten, so dachte ich, der Vorgang bei der Aetherbildung könnte möglicherweise ein anderer sein, wie ihn Williamson darstellt oder es könnten wenigstens noch andere Bildungsprocesse nebenherlaufen. Ich will an dieser Stelle die verschiedenen Processe, welche ich für möglich halte, nicht zum Ausdruck bringen, sondern mich darauf beschränken, einige Experimente, welche ich theils von Herrn Tscheppe anstellen liess, theils selbst anstellte, zu beschreiben.

Alle Versuche, reine Aethylschwefelsäure von der Zusammensetzung $C_2H_5SO_4H$ darzustellen, um sie mit Alkohol in Wechselwirkung zu setzen, sind fehlgeschlagen, d. h. es ist mir unter keinen Bedingungen des Abdampfens gelungen, aus einer schwefelsäurefreien wässerigen Lösung von Aethylschwefelsäure diese im trockenen Zustand rein zu gewinnen.

Ich wendete mich desshalb zur Darstellung des Schwefelsäureäthylesters einmal, weil ich wissen wollte, ob dieser Ester beim Zusammentreffen mit Alkohol auch Aether liefere, dann weil ich dachte, durch diesen Process möglicherweise reine Aethylschwefelsäure zu gewinnen.

Schwefelsäureäthylester.

Für die Darstellung des Esters wurde das von Wetherill Ann. 66. 117 angegebene Verfahren befolgt. ⁴⁾

4) Die Analyse des Esters führte zu folgenden Zahlen: 1,1646 grm. Substanz mit chromsaurem Kali verbrannt gaben 1,3165 CO_2 und 0,6694 H_2O ; 1,8447 Substanz mit Kalihydrat und Salpeter in der Silberschale verschmolzen, gaben 1,8447 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	Wetherill fand
C	31,17	30,18	30,65
H	6,49	6,39	6,30
SO_4	62,34	63,57	63,05.

Verhalten gegen Wasser. Nach den Versuchen von Wetherill löst sich der Schwefelsäureäthylester beim Zusammentreffen mit Wasser nach und nach zu einer sehr sauren Flüssigkeit auf, welche beim Kochen Alkohol abgibt. Nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Concentriren des Filtrats setzen sich Krystalle von methionsaurem Baryt ab, die sich nach Zusatz von Alkohol zu der Mutterlauge noch vermehren. Aus der von diesen Krystallen ablaufenden Flüssigkeit erhielt Wetherill ein in Nadeln krystallisirendes Salz, das im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $(C_2H_5SO_4)_2 Ba$ besass. 4,504 grm. dieses Salzes wurden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt; die Menge des ausgeschiedenen schwefelsauren Baryts betrug 2,6005 grm. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mehrere Stunden gekocht, dann mit kohlensaurem Baryt gesättigt und im Filtrat der Baryt gefällt. Es wurden 1,105 grm. schwefelsaurer Baryt, etwa nur halb so viel wie vorher erhalten. Wetherill schliesst daraus, dass das Salz etwa zur Hälfte aus äthylschwefelsaurem, zur Hälfte aus isäthionsaurem Baryt bestanden habe.

Da kaum angenommen werden kann, dass durch Wechselwirkung von Schwefelsäureäthylester resp. äthylschwefelsaurem Aethylester und Wasser Isäthionsäure gebildet wird, so muss man voraussetzen, dass der Ester, welchen Wetherill unter Händen gehabt hat, ein Gemenge war von isäthionsaurem mit äthylschwefelsaurem Aethylester zu ungefähr gleichen Theilen, dem noch eine geringe Menge methionsaures Aethyl beigemischt war.

Die Resultate, welche wir bei der Zersetzung der nach Wetherills Methode aus Aether und Schwefelsäureanhydrid dargestellten Esters mit Wasser erhielten, sind folgende: Aus der mit kohlensaurem Baryt gesättigten Zersetzungsflüssigkeit konnten wir weder beim Concentriren noch auf Zusatz von Alkohol die Ausscheidung von methionsaurem Baryt beobachten. Trotzdem scheint nach den Resultaten

der Analyse eine kleine Menge Methionsäure-Aethyl in dem Ester enthalten gewesen zu sein.

Nach zwölfstündigem Kochen der mit Schwefelsäure zersetzten Lösung des Barytsalzes, Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Zersetzen des Filtrats mit Schwefelsäure fanden wir nur noch 6,47 Proc. unzersetztes Barytsalz. Nach abermaligem 12 stündigem Kochen ergaben sich 6,05 Proc. isäthionsaurer Baryt. Es geht hieraus hervor, dass Wetherill entweder nicht lange genug, resp. in zu verdünnter Lösung gekocht hat oder das Product der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aether neben äthylschwefelsaurem Aethyl bald grössere bald kleinere Quantitäten von isäthionsaurem Aethyl enthalten kann. ⁵⁾

Verhalten gegen Alkohol. Wenn man schwefelsauren Aethylester mit der stöchiometrischen Menge Alkohol zusammen bringt und auf dem Wasserbad destillirt, so erhält man Aether. In dem Rückstand befindet sich Aethylschwefelsäure (Isäthionsäure) und freie Schwefelsäure. Erhitzt man den Rückstand auf 140° und lässt Alkohol zufließen, so

5) Die wässrige Flüssigkeit, aus welcher der Ester mit Aether ausgezogen worden war, wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Aus dem Filtrat schied sich beim Concentriren ein in Blättchen krystallisirendes Salz aus, von dem durch Alkohol noch mehr gefällt werden konnte. Es war luftbeständig und konnte ohne Zersetzung ziemlich hoch erhitzt werden, beim stärkeren Erhitzen im Röhrchen gab es ein Sublimat von Schwefel.

0,5776 Substanz gaben 0,3887 $\text{SO}_4\text{Ba} = 39,56$ Proc. Baryum. Die Formel $\text{CH}_2(\text{SO}_4)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 39,45 Ba. Das Salz war methionsaurer Baryt. Die Mutterlauge wurde unter Barytzusatz zum Trocknen verdampft und der Rückstand mit heissem 85 procentigem Alkohol ausgezogen. Das Ungelöste wurde umkrystallisirt und als isäthionsaurer Baryt erkannt. 0,2898 grm. Salz gaben 0,2179 $\text{BaSO}_4 = 35,33$ Proc., die Rechnung verlangt 35,39. Das Filtrat wurde 3 Stunden lang gekocht wieder mit kohlensaurem Baryt gesättigt und im Filtrat wieder der Baryt mit Schwefelsäure gefällt. Es wurden erhalten 0,215 statt 0,2179. Die grösste Masse der erhaltenen Barytsalze bestand aus äthylschwefelsaurem Salz.

beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie bei dem gewöhnlichen Aetherprocess.

Alkohol und Aethylschwefelsäure.

Da sich nach meinen Beobachtungen beim Erhitzen des Aethergemisches (9 Th. Schwefelsäure, 5 Th. Alkohol) im Kolben am Rückflusskühler oder im zugeschmolzenen Rohr bei 140° immer eine gewisse Menge Schwefelsäureäthylester bildete, der nur dann und wann beim Zersetzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr leichtes Weinöl abgab, in den meisten Fällen sich aber ganz vollkommen klar auflöste, so konnte man es im Hinblick auf den obigen Versuch wohl für möglich halten, dass der Bildung des Aethers immer die Bildung von Schwefelsäureäthylester vorausgehen müsse.

Es war deshalb interessant, zu ermitteln, ob sich beim Zusammentreffen von Alkohol und Schwefelsäure resp. Aethylschwefelsäure bei Temperaturen, bei welchen noch kein Schwefelsäureäthylester gebildet wird, im offenen Kolben Aether entstehen könne.

Ich erhitzte ein Gemisch von 300 grm. Schwefelsäure mit 300 grm. Alkohol (von 0,82 spec. Gew. bei 15°) in einem Kolben auf dem Wasserbad. Mit dem Kolben war ein Destillirapparat und Glasgasometer verbunden. Es wurden in 8 mal 24 Stunden 461 grm. Destillat erhalten, nachdem jeden Morgen ebensoviel Alkohol zugesetzt worden war, als das Gewicht des Destillats betrug. Nach einer oberflächlichen Bestimmung enthielt das Destillat 95 % Aether. Rechnen wir auch nur 90 %, so wurden 415 grm. Aether erhalten. Aus einem gleichen Gemisch wurden 413 grm. Destillat in etwas kürzerer Arbeitszeit gewonnen. Die Temperatur des Gemisches stieg in keinem Fall höher als 96°. Es entwickelte sich hierbei kein Aethylen und keine schweflige Säure, die Flüssigkeit im Kolben färbte sich nicht im geringsten und es war kein Schwefelsäureäthylester darin nachzuweisen. Man sieht hieraus,

dass Aethylschwefelsäure (bei Gegenwart von freier Schwefelsäure) ebenso wie Schwefelsäureäthylester bei der Temperatur des Wasserbads mit Alkohol Aether zu erzeugen vermag. Freilichwohl geht diese Aetherbildung im Vergleich zu der bei 140° sehr langsam von Statten, so dass man sich dem Gedanken kaum verschliessen kann, der Schwefelsäureäthylester nehme an der Aetherbildung nach dem Boullay'schen Verfahren einen nicht unwesentlichen Antheil.

III. Ueber die Parathionsäure Gerhardt's.

Gerhardt beschreibt in seinem *Traité de chimie organique* 2. 296. die Darstellung und Eigenschaften des Barytsalzes einer mit der Aethylschwefelsäure isomeren Säure, welcher er den Namen Parathionsäure beigelegt hat, mit folgenden Worten:

„Wenn man die Lösung von äthylschwefelsaurem Baryt im Sieden erhält, so wird sie sauer und setzt schwefelsauren Baryt ab. Entfernt man den Niederschlag und sättigt das Filtrat mit kohlsaurem Baryt, so erhält man ein krystallisirbares Barytsalz, dessen Zusammensetzung bei 100° genau dieselbe ist, wie die des äthylschwefelsauren Salzes. Dieses neue Salz zersetzt sich beim Kochen nicht. Wenn man es trocken erhitzt, so bläht es sich nicht auf, wie der isäthionsaure Baryt, aber es giebt Dämpfe von schwerem Weinöl aus, fängt Feuer und brennt dann ruhig.“

Nach dieser Beschreibung geht der äthylschwefelsaure Baryt beim Kochen mit Wasser in eine isomere Verbindung über, die aber nicht identisch, sondern ebenfalls isomer ist mit isäthionsaurem Baryt. Wiewohl eine Isomerisirung von solcher Art im Hinblick auf die Eigenthümlichkeiten, welche der Schwefel in seinen Verbindungsverhältnissen mit anderen Elementen zeigt, nicht als unmöglich angenommen werden kann, so hielt ich sie doch nicht für wahrscheinlich, es hatte daher ein gewisses Interesse für mich, genau zu ermitteln,

ob der parathionsaure Baryt Gerhardt's in der That verschieden ist von dem äthylschwefelsauren, beziehungsweise von dem isäthionsauren Baryt.

Ich habe zu dem Ende schon im Jahr 1868 von Herrn Tscheppe folgende Versuche ausführen lassen :

Es wurden nahezu 2 grm. äthylschwefelsaurer Baryt in 300 grm. Wasser gelöst und 8 Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht. Der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt wurde gesammelt und gewogen, es waren 0,0125 grm. Das Filtrat sammt Waschwasser wurde mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt und wieder 8 Stunden gekocht, es hatten sich 0,0028 grm. schwefelsaurer Baryt abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde nun rasch auf dem Wasserbad eingedampft, je concentrirter sie wurde, um so mehr schwefelsaurer Baryt schied sich aus. Nach völliger Verdampfung des Wassers war das Salz so weit zersetzt, dass kein Baryt mehr in Lösung ging. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sein Gewicht betrug 0,941 grm. Das Filtrat wurde mit Barytwasser neutralisirt und mit Schwefelsäure zersetzt, es wurden so noch 0,943 grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Ferner wurde in 400 grm. und in 60 grm. Wasser je 1 grm. äthylschwefelsaurer Baryt aufgelöst. Nach gleich lange fortgesetztem Kochen hatte sich aus der verdünnteren Lösung 0,072 grm., aus der weniger verdünnten 0,18 grm. schwefelsaurer Baryt abgeschieden. Beide Lösungen zersetzten sich beim Concentriren unter vollständiger Abscheidung des Baryts als schwefelsaures Salz. Es ging hieraus schon hervor, dass die Zersetzbarkeit des äthylschwefelsauren Baryts beziehungsweise parathionsauren Baryts von der Concentration der Lösung abhängig ist. Ich will noch bemerken, dass sich der schwefelsaure Baryt aus einer sehr verdünnten Lösung beim Kochen meistens so ausscheidet, dass er sich, ohne

eine Trübung der Flüssigkeit zu bewirken, an die Glaswände fest ansetzt. Erst wenn man die Flüssigkeit auf ihre Reaction prüft, bemerkt man, dass eine Zersetzung stattgefunden hat, und erst wenn man sie aus dem Gefäss ausgegossen hat und dieses trocken geworden ist, lässt sich der Ansatz von schwefelsaurem Baryt, der sich jedoch mit Hülfe einer Feder vollkommen entfernen lässt, wahrnehmen. Trotzdem, dass man annehmen konnte, Gerhardt sei wegen dieser eigenthümlichen Ausscheidungsweise des schwefelsauren Baryts die Zersetzung des parathionsauren Baryts entgangen, so mussten doch noch bestimmtere Beweise für die Zersetzbarkeit desselben beigebracht werden. Ich habe desshalb Herrn Dr. Janke veranlasst, die im Folgenden zu beschreibenden Versuche anzustellen.

Es wurde zunächst nach den Angaben von Frankland und Duppa Aethylschwefelsäure dargestellt und diese in Barytsalz übergeführt. Die erhaltenen Krystalle waren glänzende, zu Rosetten vereinigte Tafeln des monoklinen Systems.

Der Baryumgehalt wurde durch Erhitzen an der Luft und Wägen des rückständigen schwefelsauren Baryts bestimmt.

1. 1,227 grm. krystallisirtes Salz hinterliessen 0,6759 Ba SO₄ = 32,38 p. C. Ba; 2. 1,7456 grm. hinterliessen 0,9591 Ba SO₄ = 32,30 p. C. Ba.

Die Formel Ba (SO₄ CH₃)₂ + 2 H₂ O verlangt 32,39 p. C.

2,4614 grm. dieses Salzes verloren über Schwefelsäure 0,208 Wasser = 8,45 p. C.; für einen Gehalt von 2 Mol. berechnen sich 8,51 p. C.

Beim Stehen des entwässerten Salzes über Schwefelsäure oder an der Luft lässt sich eine successive Gewichtsabnahme beobachten. Beim nachherigen Behandeln mit Wasser löst es sich nur theilweise auf, das Ungelöste ist schwefelsaurer

Baryt. Beim Erwärmen findet noch raschere Gewichtsabnahme statt.⁶⁾

Eine Löslichkeitsbestimmung des Salzes ergab, dass 100 Theile Wasser bei 15° 108,81 Theile Salz auflösen (nach früheren Angaben⁷⁾ lösen 100 Th. Wasser bei 17° 108,7 Th. Salz auf).

Es wurden nun 15 Lösungen in Wasser nach folgenden Verhältnissen dargestellt, drei von 1 Salz zu 5 Wasser, drei von 1 : 10, drei von 1 : 15, drei von 1 : 20 und drei von 1 : 30. Von jedem Verhältniss wurde eine Lösung 1 Stunde, eine zweite 2 und eine dritte 3 Stunden an aufsteigendem Kühler gekocht, der ausgeschiedene schwefelsaure Baryt auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, gegläht und gewogen. Aus der erhaltenen Menge wurde die Menge von zersetztem Salz berechnet. Die erhaltenen Zahlen sind weiter unten mit denen zusammengestellt, welche sich in analoger Weise aus entsprechenden Lösungen von parathionsaurem Baryt einerseits und von äthylschwefelsaurem Baryt, denen etwas Barythydrat zugesetzt war, andererseits ergeben haben.

Zur Darstellung des parathionsauren Baryts wurden die Filtrate von den durch Kochen zum Theil zersetzten Lösungen

6)	100 Th. trocknes Salz verloren nach 3	Stunden bei	40°	1,60
	„ 3	„	60°	2,061
	„ 1½	„	70°	4,642
	„ 3	„	70°	6,981
	„ 2	„	90°	10,230
	„ 1	„	100°	13,100
	„ 2	„	100°	13,351.

Der Rückstand stellt eine schmierige Masse dar, die beim Uebergiessen mit Wasser schwefelsauren Baryt fallen lässt, während unzersetztes Salz und Aethylschwefelsäure in Lösung gehen. Beim raschen Erhitzen des Salzes an der Luft fängt es Feuer und brennt mit Alkoholflamme.

7) Gmelin's Handb. 4. 729.

mit kohlensaurem Baryt gesättigt und vorsichtig abgedampft. Das so erhaltene Salz krystallisirt in denselben Formen, wie der ursprüngliche äthylschwefelsaure Baryt, die Krystalle sind ebenso zusammengesetzt, 1,9705 gm. krystallisirtes Salz hinterliessen 1,0862 $\text{SO}_4 \text{Ba} = 32,41 \text{ p. C. Ba}$; 0,9685 gm. hinterliessen 0,533 $\text{SO}_4 \text{Ba} = 32,35 \text{ p. C. Ba}$; $\text{Ba} (\text{SO}_4 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ verlangt 32,39 Proc. Ba.

Das trockene Salz verhält sich ebenso beim Stehen über Schwefelsäure und beim Erhitzen bis zu 100° . Bei raschem Erhitzen über der Flamme entzündet es sich und brennt mit Alkoholflamme.

100 Theile Wasser lösen bei 15° 108,93 Theile krystallisirtes Salz, so dass auch die Löslichkeit desselben mit der des äthylschwefelsauren Salzes übereinstimmt.

Beim Kochen mit Wasser bleibt es nicht, wie Gerhardt angiebt, unzersetzt, sondern es zersetzt sich in ganz ähnlicher Weise wie das äthylschwefelsaure Barytsalz, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist.

Kochen des neutralen Aethylschwefelsäure-Baryts.

Verd.	Zeit	Salzmenge	Erhaltenen Ba SO_4	Entspricht zers. Salzes	Entspricht % zers. Salzes
1 : 5	1 St.	6,188 gm.	0,0754 gm.	0,13688 gr.	2,212
„	2 „	„ „	0,2230 „	0,40484 „	6,542
„	3 „	„ „	0,3668 „	0,6590 „	10,761
1 : 10	1 „	„ „	0,0964 „	0,1763 „	2,849
„	2 „	„ „	0,1888 „	0,3413 „	5,510
„	3 „	„ „	0,3010 „	0,5464 „	8,829
1 : 15	1 „	„ „	0,0548 „	0,0995 „	1,607
„	2 „	„ „	0,0986 „	0,1790 „	2,896
„	3 „	„ „	0,1458 „	0,2647 „	4,277
1 : 20	1 „	„ „	0,0505 „	0,0916 „	1,481
„	2 „	„ „	0,0693 „	0,1258 „	2,032
„	3 „	„ „	0,1170 „	0,2124 „	3,433
1 : 30	1 „	„ „	0,0417 „	0,0757 „	1,223
„	2 „	„ „	0,0605 „	0,1098 „	1,612
„	3 „	„ „	0,0687 „	0,1247 „	2,015

Kochen der alkalischen Lösung von Aethyl-
schwefelsäure-Baryt.

Verd.	Zeit	Salzmenge	Erhaltenen Ba SO ₄	Entspricht zers. Salzes	Entspr. % zers. S.
1:5	1 St.	5,100 grm.	0,0365 grm.	0,06626 grm.	1,299
"	2 "	" "	0,0489 "	0,08877 "	1,775
"	3 "	" "	0,0734 "	0,1332 "	2,612
1:10	1 "	" "	0,0292 "	0,0530 "	1,039
"	2 "	" "	0,0325 "	0,0590 "	1,156
"	3 "	" "	0,0600 "	0,1089 "	2,135
1:15	1 "	6,809 "	0,0260 "	0,0474 "	0,6970
"	2 "	" "	0,0497 "	0,0902 "	1,323
"	3 "	" "	0,0550 "	0,1000 "	1,470
1:20	1 "	" "	0,0240 "	0,0435 "	0,640
"	2 "	" "	0,0510 "	0,0925 "	1,360
"	3 "	" "	0,0647 "	0,1174 "	1,726
1:30	1 "	" "	0,0230 "	0,0417 "	0,6139
"	2 "	" "	0,0430 "	0,0780 "	1,147
"	3 "	" "	0,0500 "	0,0907 "	1,333

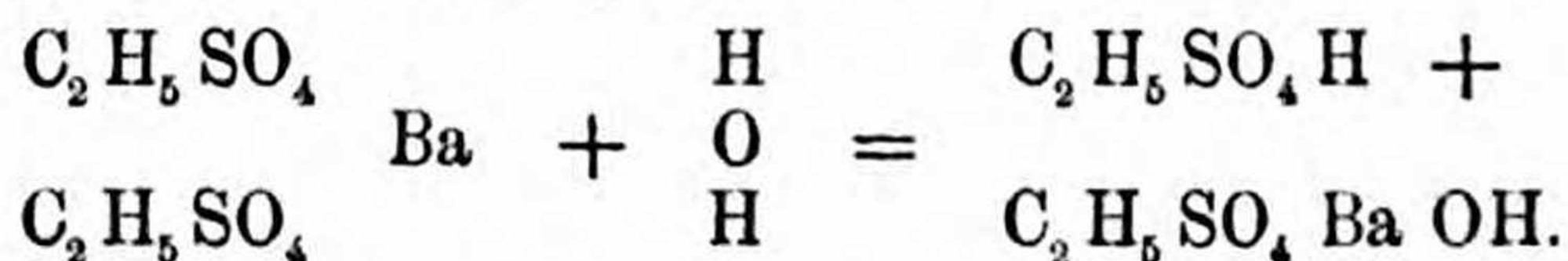
Kochen der neutralen Lösung des secundären
Barytsalzes.

1:5	1 St.	5 grm.	0,0842 grm.	0,1528 grm.	3,056
"	2 "	" "	0,2828 "	0,5134 "	10,268
"	3 "	" "	0,5255 "	0,9538 "	19,076
1:10	1 "	" "	0,0596 "	0,1082 "	2,164
"	2 "	" "	0,1345 "	0,2441 "	4,882
"	3 "	" "	0,2635 "	0,4790 "	9,580
1:15	1 "	" "	0,0545 "	0,0989 "	1,978
"	2 "	" "	0,1050 "	0,1906 "	3,812
"	3 "	" "	0,1110 "	0,2015 "	4,030
1:20	1 "	" "	0,0460 "	0,0873 "	1,747
"	2 "	" "	0,0720 "	0,1307 "	2,614
"	3 "	" "	0,1360 "	0,2469 "	4,938
1:30	1 "	" "	0,0550 "	0,1000 "	2,000
"	2 "	" "	0,0640 "	0,1161 "	2,323
"	3 "	" "	0,0780 "	0,1411 "	2,823

Es ist nach diesen Ergebnissen wohl kein Zweifel mehr, dass der parathionsaure Baryt Gerhardt's mit dem äthylschwefelsauren Baryt identisch ist, und dass die Parathionsäure aus der Reihe der Isomeren der Aethylschwefelsäure zu streichen ist. Was die Althionsäure Regnaults betrifft, deren Existenz schon Magnus in Zweifel gezogen hat, so scheint sie nach den bisher angestellten Versuchen ein Gemenge von Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure zu sein.

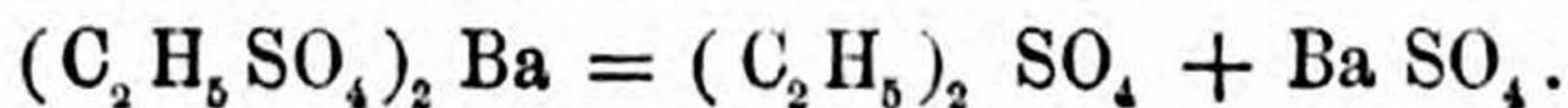
Es sei mir noch gestattet, zwei Worte über die Art des Zerfallens des äthylschwefelsauren Baryts hinzuzufügen.

Ich halte es für möglich, dass durch die Einwirkung des Wassers der äthylschwefelsaure Baryt in erster Linie nach folgender Gleichung zersetzt wird:



Die freie Aethylschwefelsäure zerfällt dann ziemlich leicht unter Aufnahme eines Mol. Wasser in Alkohol und Schwefelsäure⁸⁾, diese letztere zersetzt dann das zuerst entstandene Barytsalz in schwefelsauren Baryt, Aethylschwefelsäure und Wasser. Es kann freilich auch sein, dass das Salz $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{BaOH}$ geradeauf in Alkohol und schwefelsauren Baryt zerfällt.

Das trockene Salz scheint sich in erster Linie der Hauptsache nach in Schwefelsäureäthylester⁹⁾ und schwefelsauren Baryt zu zersetzen.



Zur Aufklärung dieser Verhältnisse müssen noch genauere Versuche angestellt werden.

8) Es ist mir bis jetzt niemals gelungen, reine von Schwefelsäure freie Aethylschwefelsäure darzustellen. Wie man auch eine wässrige Lösung der Säure abdampfen mag, es bildet sich immer freie Schwefelsäure. Als eine grössere Menge wässriger Lösung von Aethylschwefelsäure unter einer Glocke über Schwefelsäure unter Mitwirkung der Sonnenwärme, ohne jedoch das Licht abzuhalten, abgedampft werden sollte, war dieselbe nach 2 Tagen fast vollständig zersetzt.

9) Bei langsamer trockener Destillation wurde in der That eine gewisse Menge schwefelsaurer Aethylester erhalten, ein grosser Theil desselben wurde weiter zersetzt.