

Grösse der bei der Reaction des Sauerstoffs auf gasförmige Chlorwasserstoffsäure freiwerdenden Wärme 10224 Wärmeeinheiten für jedes Atom Sauerstoff beträgt, oder nur halb so viel Wärme als von Hrn. Henry Deacon berechnet wird; denn seine Zahl 10679 gilt für 1 Aequivalent Sauerstoff. Die Ursache ist diejenige, dass Hr. D. die bei der Bildung des Wassers sich entwickelnde Wärme in Rechnung gebracht hat, anstatt diejenige, welche die Bildung des Wasserdampfes begleitet.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1870.

273. C. W. Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels.

(Vorläufige Mittheilung. Eingegangen am 8. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe früher (diese Ber. 1869, 202) meine Ansichten über die gepaarten Stickstoffverbindungen, worin 2 oder mehrere Stickstoffatome einander binden, kurz angeführt. Es war meine Absicht, noch einmal darauf zurückzukommen. Ich finde mich aber aus besonderen Gründen veranlasst, bis auf Weiteres diese Mittheilung aufzuschieben, um über einige Versuche, die ich zur Prüfung meiner Auffassung von den Säuren des Schwefels, und zwar besonders denjenigen, die mehr als 1 Atom Schwefel enthalten, angestellt habe, in grösster Kürze vorläufig zu berichten.

Ueber die beiden von Alters her bekannten, einfachen Säuren, die Schwefelsäure und die schweflige Säure, bin ich meines theils nie in Zweifel gewesen, weil ich's immer als einfache Thatsache gerechnet habe, dass der amphogene Schwefel, wenn er, an Sauerstoff gebunden, als Grundlage eines Säureradicales auftritt, nicht mehr wie vorher 2-atomig, sondern zu gleicher Zeit quantitativ mehratomig und qualitativ beziehungsweise positiv wirkt, gleichwie überhaupt die Steigerung des Atomwerthes eine Schwächung des an sich Negativen oder Positiven hervorzurufen scheint.* Es sind mir also, gemäss dem zuerst von Frankland ausgesprochenen Sättigungsgesetze, die Schwefelsäure $\text{HO}\overset{\text{VI}}{\text{SO}}_2\text{OH}$, die schweflige Säure $\text{HO}\overset{\text{IV}}{\text{SO}}\text{OH}$ und das Anhydrid, in welcher Form diese Säure, gleichwie die Kohlensäure, am liebsten auftritt -- augenscheinlich, weil der geringe Sauerstoffgehalt noch nicht zu entschieden sauren Eigenschaften veranlassen kann -- SO_2 . Hieraus folgt auch die Zusammensetzung der Aethersäuren $\text{HO}\overset{\text{VI}}{\text{SO}}_2\text{OR}$ und $\text{HO}\overset{\text{IV}}{\text{SO}}\text{OR}$, welche letztere, gleichwie die

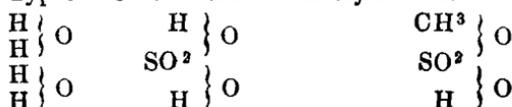
*) Z. B. Chlor treibt sehr leicht das 1-atomige halogene Jod aus seinen Verbindungen aus. Das mehratomige Chlor wird ebenso leicht aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff durch Jod ausgetrieben.

entsprechenden Aetherkohensäuren sich sehr leicht zersetzen, und andererseits der wegen ihrer starken Bindung ausgezeichneten, durch s. g. Paarung entstandenen Sulfon- und Sulfinsäuren: $\text{HO SO}^{\text{VI}} \text{R}$ und $\text{HO SO}^{\text{IV}} \text{R}$.

Weniger einfach gestalten sich die Dinge, wenn man nach typischer Anschauungsweise den Wechsel des Atomwerthes principiell läugnet und demgemäss überhaupt die Radicale ins System aufnimmt, nicht weil sie thatsächlich als Radicale wirken, sondern weil sich die Formeln mit ihrer Beihülfe am bequemsten schreiben lassen. „Die Radicale sind nur Hilfsmittel der Betrachtung, keine existirenden Grössen.“ (Kekulé).

So schrieb z. B. Kekule, überall das s. g. Radical SO^2 (Sulfuryl) für den Augenblick annehmend, in folgender Weise:

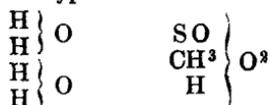
Typus Schwefelsäure Methylätherschwefelsäure*)



Typus schweflige Säure Methylschwefelsäure Formylsäure



während Carius z. B. die Methylschwefelsäure, das Thionyl SO als Radical annehmend, nach Typus



schrieb; Ausdrücke, welche Kekulé mit den seinigen „gewissermassen synonym“ fand. (Ann. CIV.; 138, CVI: 152).

Die oben angeführte Auffassung Kekulé's, nach welcher also „die Ameisensäure, unter den Verbindungen des Radicals CO vollständig der schwefligen Säure unter den Sulfurylverbindungen (Radical SO^2) entspricht“, scheint noch jetzt bei der streng atomistischen Auffassung der Verbindungen die am allgemeinsten verbreitete zu sein. Es wurde also zunächst die schweflige Säure O SO mit ringförmiger Bindung der ohne Bedenken als 2-atomig angenommenen 3 Atome, ihr Hydrat $\text{HO}^{\text{II}} \text{SOOH}$, die Schwefelsäure $\text{HOOS}^{\text{II}} \text{OOH}$ und die Methylschwefelsäure $\text{HOS}^{\text{II}} \text{OOR}$, wobei es natürlich noch mehr ganz

*) Des leichteren Verständnisses wegen benutze ich auch hier nicht die typischen Namen, deren Bedeutung natürlich ebenso zufällig sein muss, wie die Wahl der Radicale rein willkürlich.

gleichgültig wurde, ob man die Sulfonsäuren als Sulfurylverbindungen oder mit Carius als Aethersäuren der schwefligen Säure (der Thionylsäure) auffasste.

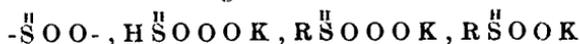
Insbesondere die bekannte Reaktion der Sulfonsäuren beim Schmelzen mit Kali gab doch bald zu der Annahme Raum, dass in diesen Säuren der Kohlenstoff an Schwefel gebunden sein müsse, was natürlich bei Annahme eines mehratomigen Schwefels von selbst folgt; so wurde die Formel: $R \overset{\text{II}}{S} O O H$, oder weil man beim Aufgeben der Gerhardt'schen Schreibweise nach Typen es nicht mehr nöthig fand, die alten Radicale so häufig wie früher zu benutzen, mit dem ganzen Schwefelsäurereste empirisch genommen, $R S O^3 H$. Man schreibt also z. B.

„Benzolschweflige Säure: $C^6 H^5 S O^2 H$, entsp. dem Aldehyd $CH^3 COH$
Benzolsulfosäure: $C^6 H^5 S O^3 H$, entsp. der Essigsäure $CH^3 CO^2 H$.“
(Kekulé Lehrb. III: 177).

In Bezug auf diese Auffassung will ich nur bemerken, dass — ohne Rücksicht darauf, dass sich die Sauerstoffatome in der Schwefelsäure und ihren organischen Derivaten in derselben Weise binden sollen, wie im Wasserstoffsperoxyde und überdem in den sehr beständigen Sulfonchloriden Chlor an Sauerstoff gebunden sein soll — schon die auffallende Analogie zwischen der Kohlensäure und der schwefligen Säure entschieden dagegen zu sprechen scheint. Es hiesse gewissermaassen der Natur Gewalt anthun, die einander in jeder Hinsicht entsprechenden Verbindungen der Typen SO^2 und CO^2 in ganz verschiedener Weise aufzufassen, und z. B. die Kohlenstoffverbindungen:



dagegen die in so auffallender Weise auch den Eigenschaften nach ähnlichen Schwefelverbindungen:



zu schreiben. Die uns jetzt durch Schützenberger bekannte hydro-schweflige Säure wäre dann nicht das bisher fehlende wahre Analogon der Ameisensäure: $H O \overset{\text{IV}}{S} O H$, sondern ein Körper ganz andern Baues. Dass jene Säure, ganz wie die Formylsäure, nur noch stärker reducirend wirkt, erklärt sich ungemein leicht bei Annahme einer aldehydartigen Bindung des intraradicalen Wasserstoffatoms:



gleichwie $H O \overset{\text{IV}}{C} O H + O = H O \overset{\text{IV}}{C} O O H (= CO^2 + H^2 O)$.

Wäre die Formel dagegen, dem indifferenten Wasserstoffsperoxyde entsprechend, $H \overset{\text{II}}{S} O O H$ zu schreiben, so sieht man kaum ein, woher das Streben kommt, noch ein Sauerstoffatom in die Kette aufzunehmen.

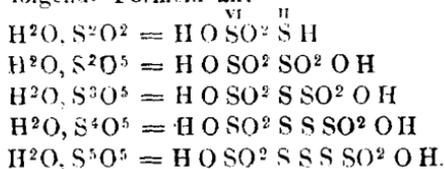
Schwieriger war es mit der unterschwefligen Säure und den damit verwandten schwefelreicheren Säuren in's Reine zu kommen. (Dass die Unterschwefelsäure ein doppeltes Atom $\overset{\text{VI}}{\text{S}}$, wie die Oxalsäure ein Doppelatom von $\overset{\text{IV}}{\text{C}}$ enthalte, war kaum zweifelhaft.)

Vor einigen Jahren sprach Dupré die Ansicht aus, die unterschweflige Säure sei der Formylsäure analog constituirt, also das Natriumsalz SHNaO^2 , gleichwie das formylsaure Salz CHNaO^2 (Z. f. Ch. 1867: 510 nach Chem. Soc. J.). In ähnlicher Weise drückte Odling das Verhältniss dieser Säure zu der schwefligen und Schwefelsäure durch die Formeln: $\text{SO}^2 \overset{\text{H}}{\text{H}}$, $\text{SO}^2 \overset{\text{HO}}{\text{H}}$, $\text{SO}^2 \overset{\text{HO}}{\text{HO}}$ aus. Schor-

lemmer (z. f. Ch. 1869: 627) machte nun darauf aufmerksam, dass wegen der Existenz wasserfreier Salze diese Ansichten nicht richtig sein können. Nur die Formel: Na^2O , H^2O , S^2O^2 lässt sich durch 2 theilen, Na^2O , S^2O^2 aber nicht. Mit gutem Fuge wird auch die Spaltung in Schwefel und schweflige Säure als für die alte Formel beweisend angeführt. Dass wir jetzt das wahre Analogon des Formiates kennen (SHNaO^2 von Schützenberger) stellt noch mehr die Frage ganz ausser Zweifel.

Nehmen wir also die alte Formel Na^2O , S^2O^2 als bewiesen an, so wäre somit das hypothetische Anhydrid der Säure nicht SO , wie man im Voraus am ehesten erwarten könnte, sondern S^2O^2 . Aus der Sättigungscapacität folgt ferner die 2-Atomigkeit des Radicales, aber wir sind in Bezug darauf ganz im Ungewissen, ob wir das Anhydrid als Oxyd eines besonderen Radicales = SSO , oder als Sulfid des Schwefelsäureradicales = SO^2S auffassen mögen; d. h. das Natriumsalz lässt sich entweder $\text{Na}^2\text{O}^2\text{SSC}$ oder $\text{Na}^2\text{OS}^2\text{SO}^2$ schreiben. Ziehen wir dann unter diesen Formeln die erstgenannte vor, so ist endlich zu entscheiden, ob das SSO am ehesten dem Sulfuryle entsprechend $\overset{\text{VI}}{\text{S}}\overset{\text{II}}{\text{O}}\overset{\text{II}}{\text{O}}$ oder mehr mit der schwefligen Säure übereinstimmend $\overset{\text{IV}}{\text{S}}\overset{\text{IV}}{\text{O}}\overset{\text{II}}{\text{O}}$ aufzufassen wäre.

Als ich früher (Chemie der Jetztzeit's. 157 ff. 257) mich über diese Gegenstände aussprach, zog sich bis auf Weiteres die letztere der beiden Formeln als die einfachste und die am nächsten liegende vor, und bemerkte nur, dass die Zusammensetzung gewisser Doppelsalze vielleicht eher für die Formel mit intraradicalem Schwefel sprechen könnte. In gleicher Zeit nahm ich demgemäss für sämtliche Polythionsäuren folgende Formeln an:



H. L. Buff (Lehrb.) so wie mehrere andere Chemiker haben die Säuren in ähnlicher Weise formulirt.

Nach einer Mittheilung von Richter im letzten (November-Heft s. 871) dieser Berichte giebt auch Mendelejeff jetzt dieselben Formeln. Nur ist die ganze Auffassung streng typisch gehalten. Die Säuren werden also aus den Schwefelwasserstoffen SH^2 , S^2H^2 , S^3H^2 als Typen derivirt, indem sich der Wasserstoff theilweise oder vollständig durch Sulfoxyl SO^3H („den Rest der Schwefelsäure“) substituirt; also $\text{SH}(\text{SO}^3\text{H})$, $\text{S}(\text{SO}^3\text{H})^2$, $\text{S}^2(\text{SO}^3\text{H})^2$, $\text{S}^3(\text{SO}^3\text{H})^2$.

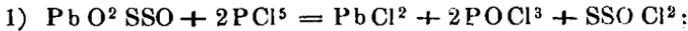
Abgesehen von der verschiedenen Auffassung des Sulfoxyles ist der Unterschied etwa derselben Art, als wenn wir ganz einfach sagen: die Salpetersäure ist eine Sauerstoffverbindung von Nitryl und Wasserstoff, oder lieber nach der Ausdrucksweise der Typentheorie, sie ist ein Nitrylderivat des Wassertypus oder, wie man es jetzt besser findet, ein Nitroxylderivat des Wasserstofftypus ($\text{H}.\text{NO}^3$).

Dass auch die schweflige Säure nach der Formel HSO^3H als Sulfonsäure aufgefasst wird, stimmt ganz mit der früher besprochenen typischen Formulirung überein. Ich bemerke nur, dass die hier angeführten besonderen Gründe („die Löslichkeit der sauren Salze HSO^3M , während die neutralen MSO^3M , in welchen ein Metallatom mit Schwefel verbunden ist, unlöslich sind“) ebenso gut auf die Kohlensäure zutreffen. Man möchte also auch dem Wasserstofftypus zu Gunsten das Kalibicarbonat HCO^3K , d. h. $\overset{\text{H}}{\text{H}}\text{CO}^3\text{OK}$ schreiben.

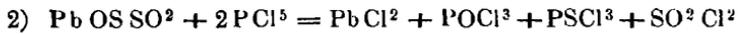
Wichtiger für meine Zwecke, als wirkliche neue Thatfachen in's Spiel bringend, war ein Aufsatz von J. Buchanan, der im Maiheft der Berichte S. 485 erschien. Um über die Constitution der unterschwefligen Säure Aufschluss zu erhalten, wurde das Bleisalz mit fünffach Chlorphosphor behandelt. Mit PbCl^2 allein als Rückstand und während HCl und SO^2 gasförmig entwichen, destillirte eine Flüssigkeit ohne konstanten Siedepunkt (bis 116°) die mit Wasser SO^2 , HCl und H^3PO^4 unter Abscheidung von Schwefel, aber gar nicht phosphorige Säure und Schwefelsäure, als Zersetzungsproducte ergab. Der Verfasser nimmt demnach an, sie bestände aus SOCl^2 , POCl^3 und einer S-, P- und Cl-haltenden Substanz, wahrscheinlich obngeachtet des niedrigen Siedepunktes PSCl^3 und folget endlich aus dem ganzen Versuche: „Nur Eins steht fest, dass die Säure nicht als eine Schwefelsäure betrachtet werden kann, worin ein Hydroxyl durch ein Hydrosulfoxyl ersetzt ist. Deun, wäre dies nicht der Fall, so müsste man unbedingt mit PCl_5 Chlorsulfoxyl SO^2Cl^2 bekommen, und folglich mit Wasser Schwefelsäure.“

Von meinem Standpunkte aus giebt allerdings dieser Versuch eine sehr wichtige Stütze für die oben besprochene Ansicht, dass die Säure vielleicht eher $\text{H}^2\text{O}^2\text{SSO}$ als $\text{H}^2\text{OS}\text{SO}^2$ sein könnte. Ver-

lief die Reaction wirklich normal, so musste nämlich nach jener Formel der Vorgang der folgende sein:



dagegen nach der gewöhnlich angenommenen Formel:

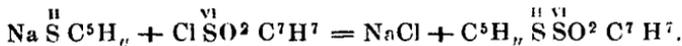


Neben POCl^3 wäre es also der Körper SSOCl^2 (sei es SSOCl^2 oder SOCl^2), welcher die Siede- und Zersetzungserscheinungen hervorrief. Mit Wasser muss dieser Körper, sobald er sich zersetzt, nur HCl , SO^2 und Schwefel geben: $\text{SSOCl}^2 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{SO}^2 + \text{S}$. (Die Gegenwart von SOCl^2 ist streng genommen durch Nichts bewiesen.)

Der Versuch ist dennoch nicht ein für alle mal entscheidend. Wir wissen hinreichend, wie wesentlich die besonderen Verwandtschaften der Grundstoffe den Verlauf der Reactionen beeinflussen. Es wäre möglich, dass die beiden nach Formel 2) neben einander entstehenden Körper: PSCl^3 und $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ wegen der grossen Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff sich bei der Destillation gegenseitig umsetzten. Aus PSCl^3 und $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ könnte vielleicht POCl^3 und S^2OCl^2 entstehen, also auch bei der Formel Na^2OSSO^2 mit PCl^5 kein Chlorid der Schwefelsäure. Ein Versuch nach gleichen Aequivalenten PSCl^3 und $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ im Voraus bereitet, zusammen zu destilliren, könnte leicht darüber entscheiden.

Sei aber dem, wie es wolle, ich hatte soeben auf einem anderen Wege nach der Antwort auf die vorliegende Frage gesucht. Statt mit Buchanan die Säure durch Chlor zu zerstören, hatte ich versucht die Säure aus einer Chlorverbindung aufzubauen, aber einer der Art, dass nicht die einfache Säure selbst, sondern ein Derivat derselben entstände. Kurz, ich glaubte es für die Entscheidung der Frage besonders wichtig, wenn mir die Darstellung gelingen würde von organisch gepaarten Unterschweiflensäuren.

In der Vorstellung, die Aethersalze könnten mehr haltbar sein, behandelte ich zunächst Toluylsulfurylchlorid mit Natriumsulfamylat. Eine Sulfurylverbindung war hier gegeben; die Reaction konnte ganz normal verlaufen nach der Formel:



Es wäre also der Amylaether der Toluylsulfthionsäure oder wahrscheinlich der Toluylunterschweifligen Säure.

Die Reaction ging leicht von Statten. Eine ölige Flüssigkeit wurde erhalten, woraus ich durch Zersetzung mit Baryt das entsprechende Bariumsalz zu erhalten hoffte. Die Verbindung war aber gar zu beständig, und blieb deshalb für den Augenblick nicht weiter untersucht.

Ich versuchte dann die Metallsalze direct darzustellen und behandelte das Sulfochlorid mit Sulfhydraten der Alkalimetalle:



Die Reaction geht auch hier ganz glatt. Gewöhnlich ist das Schwefelsalz leichter löslich als das Chlorkalium und wird dann eingedampft, mit Alkohol ausgezogen. Das Toluylsalz ist doch schwerer löslich und lässt sich deshalb leicht durch einige Male wiederholte Umkrystallisirung aus Wasser ganz rein erhalten.

Die Darstellung dieser Körper ist also äusserst einfach. Ihre Eigenschaften, wie schon ihre Existenz an und für sich, bieten kein geringes Interesse dar.

Bis jetzt habe ich nur die Toluylverbindungen, die, wie überhaupt die Combinationen dieses Radicales, gut krystallisiren, etwas genauer, wenn auch bei weitem nicht erschöpfend studirt.

Das Kalisalz $\text{KSSO}^2 \text{C}^7\text{H}^7 + \text{aq.}$ ist ausgezeichnet krystallisationsfähig. (Das entsprechende β Salz ist äusserst leicht löslich). Ich habe Krystalle erhalten (schief rhombische) von bis nahezu 1 Zoll Breite bei einer Dicke von 2 Linien. An der Luft verlieren sie ihren Glanz nicht.

Das Natriumsalz krystallisirt in dünnen Tafeln, ganz dem toluolschwefligsauren Natron von Otto ähnelnd, weshalb mir zuerst die Vermuthung nicht fern lag, ich hätte nur dieses Salz in den Händen. Jenes Salz (so viel ich weiss früher nicht analysirt) enthält aber, nach der Formel $\text{NaOSO}^2 \text{C}^7\text{H}^7 + 5 \text{aq.}$, 12 $\frac{1}{8}$ S und 33,5 $\frac{1}{8}$ H^2O , das meinige bei nahezu gleichem Na-Gehalt nach der Formel $\text{NaSSO}^2 \text{C}^7\text{H}^7 + 2 \text{aq.}$ 26 $\frac{1}{8}$ S und 14,6 $\frac{1}{8}$ H^2O .

Das Silbersalz $\text{AgSSO}^2 \text{C}^7\text{H}^7 + \text{aq.}$ bildet kleine, durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnete, weisse Nadeln u. s. f.

Ich beschränke mich jedoch für jetzt auf Angabe gewisser, besonders charakteristischer, allgemeiner Merkmale dieser Salze, die über die Constitution der Verbindungen bestimmteren Aufschluss gaben.

Dass hier wenigstens ein amphogenes S einerseits das intraradicale SO^2 , andererseits das Metall bindet, lässt sich ohne Bedenken aus der einfachen Bildungsweise folgern. Die Eigenschaften der Verbindungen deuten fast ebenso entschieden auf dasselbe hin.

Diejenigen Salze sind also die bei weitem beständigsten, worin Metalle eingehen, die sich besonders durch starke Verwandtschaft zum Schwefel auszeichnen. Die Erdsalze werden leicht zersetzt. Die Silbersalze verändern sich kaum im Lichte und widerstehen im merkwürdigem Grade der Einwirkung verschiedener Agentien, verdünnter Alkalien und Säuren u. s. w.; das Toluylsalz z. B. kann sogar (bei einem Silbergehalt von 34,5 $\frac{1}{8}$) mit ziemlich starker Salpetersäure gekocht werden, ohne dass die filtrirte Lösung mit Salzsäure merkbar opalisirt. Ferner ist es (wenigstens beim Toluyl und Xylyl) so

unlöslich in Ammoniak, dass es auch in sehr verdünnter, stark ammoniakalischer Lösung des Alkalisalzes durch ammoniakalische Silberlösung gefällt wird, was darauf hindeutet, dass das Ammoniak die Bindung des Metalles an das amphogene Element nicht wie sonst gewöhnlich aufhebt. Es entsteht nicht: $\text{Ag NH}_3 \text{ NH}_3 \text{ S SO}^2 \text{ R}$.

Für die ähnliche Zusammensetzung dieser gepaarten Körper und der anorganischen unterschwefligen Säure sprechen unter anderen folgende Umstände.

Die durch Salzsäure freigemachte unterschweflige Säure zersetzt sich leicht in schweflige Säure und Schwefel. Bei den fraglichen Säuren trifft dasselbe ein. Nur tritt natürlich auch die schweflige Säure gepaart als H O SO R auf. Der Schwefel geht zum grossen Theil als Bestandtheil gleichzeitig entstehender Nebenproducte ein.

Um über die nähere Art dieser nur schwierig genauer zu bestimmenden Körper einigen Aufschluss zu erhalten, habe ich die Alkalisalze in alkoholischer Lösung mit Jod versetzt. Statt der gepaarten schwefligen Säure war hier das indifferente Analogon der Tetrathionsäure zunächst zu erwarten, nach der Formel:



Die Analyse einer derartigen Toluylverbindung (weisse Zwillingss-Kryställchen, aus Chloroformlösung mit Aether fällbar) scheint doch eher für die Formel: $\text{R SO}^2 \text{ S S S SO}^2 \text{ R}$ zu sprechen. Es wäre ein Pentathiontoluyl, $\text{S}^5 \text{ O}^4 \text{ R}^2$ ($\text{S}^5 \text{ O}^4 \text{ R}$), etwa nach der Formel entstanden: $3 \text{ Na S SO}^2 \text{ R} + 2 \text{ J}^2 + \text{H}^2 \text{ O} = 3 \text{ NaJ} + \text{HJ} + \text{H O SO}^2 \text{ R} + \text{S}^3 (\text{SO}^2 \text{ R})^2$.

Weil jedoch die analysirte Substanz, obgleich sorgfältig gereinigt und dem Ansehen nach völlig homogen, bis jetzt nur aus einer Darstellung herrührt, müssen noch weitere Versuche angestellt werden, um über die Abwesenheit freien Schwefels endgültig zu entscheiden. Jedenfalls entsteht, wie es zu erwarten war, eine Art Sulfanhydrid der Säure, das nur bei Erhitzen mit starker Kalilauge in Lösung geht.

Wie die unterschwefligsauren Alkalisalze auf Kupferoxydsalze reducierend wirken, unter Bildung von Doppelsalzen des Kupferoxyduls, so geschieht es auch bei den in Rede stehenden Säuren, welche sich eben durch diese Reaction ganz besonders auszeichnen. Die blaue Farbe verschwindet sogleich und mehr oder weniger schnell setzt sich ein rein weisses, alkalihaltiges Cuprosalz ab, z. B. das Toluylsalz in feinen Nadeln; das Amylsalz in fettglänzenden, grösseren Schuppen u. s. w. Auch diese Salze sind sehr haltbar; an der Luft zeigt sich keine Neigung zur Oxydation, die weisse Farbe geht nicht in's Blaue über.

Ich hatte viel Mühe, bei der Analyse des Toluylcuprosalzes zu einer annehmbaren Formel zu gelangen, bis ich beim Versuche, die auch rücksichtlich der einfachen Säure ziemlich schwerverständliche Reductionerscheinung zu erklären, nicht umhin konnte in dem

scheinbar ganz homogenen Körper nach der Anwesenheit eines Sulfanhydrides (das sich auch leicht mit Chloroform ausziehen lässt) zu suchen. — Wie beim Mischen von Kupfervitriol und unterschweflig-saurem Natron neben Kupferoxydsalz der Säure auch Tetrathion-säure entstehen muss, so bildet sich bei Anwendung von $\text{Na S SO}^2 \text{R}$ neben Cuprosumsalz auch das Sulfanhydrid $\text{S}^4\text{O}^4\text{R}^2$ oder $\text{S}^5\text{O}^4\text{R}^2$.

Auch Quecksilberchlorid giebt überhaupt schwerlösliche, in Alkohol (wie z. B. das Amylsalz) leichter lösliche weisse Fällungen. Die Cadmiumsalze sind weniger schwerlöslich und krystallisiren im Allgemeinen gut, z. B. das Phenylsalz in langen seideglänzenden, feinen Nadeln.

Diese kurzen Andeutungen mögen genügen, um wenigstens die Existenz gepaarter Sulfosäuren ausser Zweifel zu stellen, die sich als Derivate der unterschwefligen Säure auffassen lassen. Die Formel $\text{H S SO}^2 \text{O H}$ der einfachen Säure ist damit jedenfalls sehr wahrscheinlich gemacht, aber allerdings hinsichtlich der Reaction von Buchanan doch nicht hinreichend bewiesen.

In Bezug auf die nähere Beschreibung dieser neuen Reihe von Körpern ist natürlich diese Mittheilung als ganz vorläufig zu betrachten, und behalte ich mir die weitere Untersuchung derselben vor.

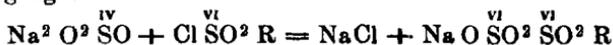
Zur Vervollständigung dieser Mittheilung über die gepaarten Säuren des Schwefels, die allerdings eben so viele sein könnten wie die einfachen Säuren selbst, erlaube ich mir noch einige Bemerkungen zuzufügen.

Die gepaarten Schwefligsäuren sind schon nach verschiedenen Methoden dargestellt, von Hobson durch $\text{R}^2 \text{Zn}$ und SO^2 , wobei die Verbindung durch einfache Addition entsteht — die „trithionige Säure“ hat sich bekanntlich nicht bestätigt, von Kalle und Otto durch Reduction des Sulfochlorides mittelst Zinkäthyl oder Natriumamalgam, indem das Chlor, ohne Ersatz von Aethyl oder Natrium weggenommen wird, während zu gleicher Zeit ein positives Radical Zn oder Na vorhanden ist, um dem immer noch möglichen entschieden sauren Complex entgegen zu wirken.

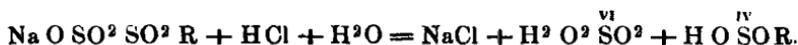
Ich bemerke hierzu nur, dass auch schwefligsaures Alkali zur Reduction des Chlorides angewandt werden kann. Z. B. Toluylsulfonchlorid, durch Erwärmen mit Natriumsulfit in Lösung gebracht, giebt mit Salzsäure versetzt ein Krystallmagma von toluylschwefliger Säure. Die amylschweflige Säure habe ich in derselben Weise (so wie durch Zersetzung des Amylhyposulfites) dargestellt, um sie gelegentlich etwas genauer zu untersuchen. Jedenfalls gebe ich jedoch der Methode von Otto den Vorzug.

Obiger Versuch wurde eigentlich nur angestellt, um möglicherweise, gemäss der Methode Strecker's und Gräbe's zur Darstel-

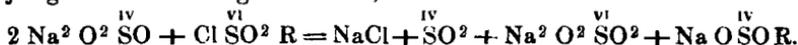
lung der Sulfonsäuren, die noch fehlenden gepaarten Unterschweifelsäuren zu erhalten, deren Entstehung in dieser Weise allerdings viel wahrscheinlicher war, als in der von Otto (Ann. 145,25) vorgeschlagenen durch Oxydation der gepaarten schwefligen Säuren mittelst Mangansuperoxyd. (Nur die einfach wirkende Säure — das freie Sulfurylradical — kann in dieser Weise durch Vermittelung des Metalloxydes sich selbst binden). Nach Strecker's Methode konnte der Vorgang sein:



und bei Zusatz von Salzsäure:



Das durch Alkohol ausziehbare Product der ersten Einwirkung habe ich jedoch noch nicht mit genügender Sorgfalt untersucht, und muss also bis auf weiteres unentschieden lassen, ob die gepaarten Unterschweifelsäuren unter den gegebenen Umständen, so wie überhaupt, wirklich existenzfähig sind oder nicht — d. h. ob das schwefligsaure Salz hier in derselben Weise wie auf Chloride der Kohlenstoffradicale wirkt, oder einfach das gepaarte Radical der Schwefelsäure zu demjenigen der schwefligen reducirt, nach der Formel:



Auch so aufgefasst ist die Reduction nicht ohne Interesse.

Ebenso muss ich noch unentschieden lassen, ob die oben besprochene Methode zur Darstellung gepaarter Unterschweifligsäuren und gepaarter Polythionsäuren anwendbar ist oder nicht. Jedenfalls scheidet sich bei Behandlung von Sulfonchloriden mit mehrfach Schwefelkalium viel Schwefel ab, und das farblose Salz hat die äusseren Eigenschaften der gepaarten unterschweifligsauren Salze. Möglicherweise existiren die gepaarten Polythionsäuren nur in der Form von Anhydriden eines vorzüglich symmetrischen Baues. Weitere Versuche werden darüber entscheiden.

Lund, Ende November 1870.

274. E. Lenssen: Chemische Untersuchung der Beeren der Berberis vulgaris, und das Vorkommen von Essigsäure (nach Hermbstädt*) in denselben.

(Eingegangen am 14. December.)

Die Früchte der Berberis vulgaris wurden am 8. September d. J. abgepflückt und nach der Methode von Fresenius **) untersucht. — Die Beeren waren beinahe vollreif, hochroth. — 50 Grm. abgewogen, zerdrückt, gepresst und auf das Colatorium gebracht, gewaschen,

*) Erdm. Journ., Bd. 17, S. 225.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 107, S. 219.