

Organische Chemie.

I.

Ueber die Naphthalinschwefelsäure.

Von

V. REGNAULT.

(Annal. de Chim. et de Phys. Tom. LXV. Mai 1837. S. 87.)

Faraday hat in den philosophical Transactions vom Jahre 1826 gezeigt, dass aus der Wirkung der Schwefelsäure auf das Naphthalin zwei Säuren entspringen. Die Säuren werden dadurch erhalten, dass man gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure und Naphthalin zusammen erhitzt, wobei die geschmolzene Mischung eine schöne, sehr starke rothe Farbe annimmt. Behandelt man sie wieder mit Wasser, so sondert sich eine gewisse Menge Naphthalin ab, wenn dieses im Ueberschusse zugesetzt worden war, und man erhält eine etwas braune Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure und die zwei neuen Säuren Faraday's enthält. Sättigt man dieselbe mit Baryt, so sondert sich der am meisten auflösliche naphthalinschwefelsaure Baryt ab, und es bleibt das weniger auflösliche, grösstentheils mit schwefelsaurem Baryt gemischt, zurück. Man kann letzteres durch in grossem Ueberschusse angewendetes siedendes Wasser absondern, denn dieses Salz ist sehr wenig auflöslich.

Faraday hat diese beiden Säuren in Verbindung mit dem Baryt analysirt. Der am meisten auflösliche naphthalinschwefelsaure Baryt gab ihm:

100 Regnault, üb. die Naphthalinschwefelsäure.

Baryt	27,57
Schwefelsäure	30,17
Kohlenstoff	41,90
Wasserstoff	2,87
	<hr/>
	102,51

und er schloss aus dieser Analyse, dass Naphthalinschwefelsäure aus der Verbindung von 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Naphthalin entstehe, was für die Zusammensetzung des naphthalinschwefelsauren Baryts geben würde:

1 At. Baryt	956,9	26,67
2 At. Schwefelsäure	1002,3	27,94
20 At. Kohlenstoff	1528,7	42,61
16 At. Wasserstoff	99,8	2,78
	<hr/>	
	3587,7	100,00.

Das weniger auflösliche Salz würde nach Faraday die nämliche Zusammensetzung wie das erste haben. Die Analyse gab ihm:

Baryt	28,03
Schwefelsäure	29,13
Kohlenstoff	42,40
Wasserstoff	2,66
	<hr/>
	102,22.

Später nahmen Liebig und Wöhler die Untersuchung der Naphthalinschwefelsäure wieder vor, sie bereiteten aber dieselbe durch Behandlung des Naphthalins mit wasserfreier Schwefelsäure. Sie fanden, dass in diesem Falle nur eine einzige der von Faraday aufgefundenen Säuren sich bilde, nämlich die, welche den auflöslichsten naphthalinschwefelsauren Baryt giebt, welcher mit Flamme verbrennt. Die Analyse gab ihnen:

Baryt	26,58
Schwefelsäure	27,84
Kohlenstoff	43,40
Wasserstoff	2,86
	<hr/>
	100,68

und sie haben auf die nämliche Zusammensetzung wie Faraday geschlossen.

Diese Analysen weichen jedoch auffallend von den Zahlen ab, welche die Theorie giebt, und die von Mitscherlich

Regnault, üb. die Naphthalinschwefelsäure. 101

gefundene Zusammensetzung für die Benzinschwefelsäure lässt vermuthen, dass die Naphthalinschwefelsäure eine analoge Zusammensetzung darbieten könnte.

Seit einiger Zeit damit beschäftigt, die Wirkung der Schwefelsäure auf das ölbildende Gas und einige andere Kohlenwasserstoffgase zu untersuchen, beschloss ich die Untersuchung der naphthalinschwefelsauren Salze wieder vorzunehmen. Ich werde sogleich die Resultate angeben, auf die mich diese Untersuchungen geführt haben.

Die Wirkung, welche die Schwefelsäure mit 1 At. Wasser und die wasserfreie Schwefelsäure auf das Naphthalin äussern, habe ich besonders untersucht.

Naphthalin und concentrirte Schwefelsäure.

Vollkommen reines Naphthalin wurde mit ungefähr dem doppelten Gewichte gewöhnlicher Schwefelsäure gemischt und diese Mischung wurde mehrere Stunden hindurch bei einer Temperatur von 70° bis 80° digerirt. Sie erhielt dadurch eine sehr starke rothe Färbung. Bei der Auflösung in Wasser fand eine kleine Erhöhung der Temperatur statt, und Alles löste sich auf, ohne sich von nicht angegriffenem Naphthalin abzusondern. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, mit siedendem Wasser verdünnt und heiss filtrirt. Sie liess bei der Erkaltung einen reichlichen Absatz eines weissen Salzes in kleinen krystallinischen Büscheln zurück. Die Flüssigkeiten setzten bei ihrer Erkaltung nach vorgenommener Concentration von Neuem eine Menge Salz ab. Der ungelöste und schwefelsauren Baryt enthaltende Rückstand wurde wieder mit siedendem Wasser behandelt, das noch eine kleine Menge Salz auflöste, welches letztere mit dem erstern identisch war. Das weniger auflösliche Salz, von dem Faraday spricht, habe ich nicht wieder gefunden.

Der naphthalinschwefelsaure Baryt wurde wieder in siedendem Wasser aufgelöst und durch eine zweite Krystallisation gereinigt. Das vermittelst der Erkaltung einer warm gesättigten Auflösung krystallisirte Salz zeigt sich in der Gestalt kleiner krystallinischer Büschel oder blumenkohlartiger Zusammenhäufungen, aber bei der freiwilligen Abdampfung einer kalten Auflösung krystallisirt es in unregelmässigen Flittern, die

102 Regnault, üb. die Naphthalinschwefelsäure.

die sich in Gestalt von Kämmen gruppieren, fast denen ähnlich, die der Prehnit gewöhnlich darbietet.

Der naphthalinschwefelsaure Baryt in trockner Luft getrocknet, wurde einer Temperatur von 160° ausgesetzt.

1,205 verloren 0,046 Wasser; 3,81 Procent.

1,172 verloren 0,037 Wasser; 3,16 Procent.

I. 0,440 naphthalinschwefelsaurer Baryt bei 180° getrocknet, gaben 0,185 schwefelsauren Baryt.

II. 0,493 gaben 0,205 schwefelsauren Baryt.

III. 0,456 gaben 0,190 schwefelsauren Baryt.

I. 0,4627 gaben 0,111 Wasser und 0,733 Kohlensäure.

II. 0,524 gaben 0,123 Wasser und 0,828 Kohlensäure.

Die Bestimmung des Schwefels bietet bei den naphthalinschwefelsauren Salzen Schwierigkeiten dar; denn diese Salze detoniren heftig mit Salpeter, selbst wenn derselbe mit einer grossen Menge kohlensauren Natron vermischt wird, und die Salpetersäure oxydirt sie nur sehr unvollkommen, selbst bei längerem Sieden. Man erreicht jedoch diesen Zweck, wenn das Salz mit dem dreissigfachen bis vierzigfachen Gewichte einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron zu gleichen Theilen gemischt und in sehr kleinen Mengen in einem etwas grossen und mit seinem Deckel bedeckten Platintiegel erhitzt wird. Jedesmal findet eine kleine Explosion statt, die aber keinen Verlust verursacht, wenn man gehörig zu Werke geht. Nur ist der alsdann erhaltene schwefelsaure Baryt oft sehr schwer zu waschen.

0,510 gaben 0,435 schwefelsauren Baryt. Daraus lässt sich ableiten:

	I.	II.	III.
Baryt	27,59	27,29	27,37
Schwefel	11,76		
Sauerstoff	14,19		
Kohlenstoff	43,80	43,69	
Wasserstoff	2,66	2,61	
	<hr/> 100,00.		

Diese Analysen stimmen vollkommen mit der Formel $\text{Ba O} + \text{S}_2 \text{ O}_3 + \text{C}_{20} \text{ H}_{14}$.

Regnault, üb. die Naphthalinschwefelsäure. 103

Diese Formel giebt:

1 At. Baryt	956,9	27,53	
2 At. Schwefel	402,3	11,58	
5 At. Sauerstoff	500,0	14,40	
20 At. Kohlenstoff	1528,7	43,98	
14 At. Wasserstoff	87,4	2,51	
	<hr/>		
	3475,3	100,00	96,85
1 At. Wasser	112,4		3,15
	<hr/>		
	3587,7		100,00.

0,406 krystallisirtes Barytsalz, blos im luftleeren Raume getrocknet, gaben 0,117 Wasser und 0,618 Kohlensäure, woraus

Wasserstoff 3,20

Kohlenstoff 42,09

was ebenfalls zu der Formel $S_2 O_5 C_{20} H_{14} Ba O + H_2 O$ für den krystallisirten naphthalinschwefelsauren Baryt leitet.

Der getrocknete naphthalinschwefelsaure Baryt zieht sehr schnell die Feuchtigkeit der Luft an. Dieser Umstand macht es erforderlich, dass bei der Analyse die grösste Vorsicht angewendet wird.

Es erzeugt also die gewöhnliche Schwefelsäure bei ihrer Wirkung auf das Naphthalin eine Reaction, ähnlich der, welche die wasserfreie Schwefelsäure auf das Benzin hervorbringt. Das Naphthalin verliert in diesem Falle 2 Atome Wasserstoff, die sich mit 1 Atom Sauerstoff der Schwefelsäure, um Wasser zu bilden, verbinden, und das auf diese Weise veränderte Naphthalin verbindet sich mit der Unterschwefelsäure, um die Naphthalinschwefelsäure zu bilden.

Ich wünschte gern durch Versuche zu bestimmen, bei welchem Wassergehalte die Wirkung der Schwefelsäure auf das Naphthalin aufhörte. Ich behandelte einen Ueberschuss von Naphthalin mit Schwefelsäure, die 1 Atom Wasser enthielt (ich erhielt dieselbe dadurch, dass ich die käufliche Säure durch Sieden concentrirte) und digerirte die Mischung zwölf Stunden lang bei einer Temperatur nahe an 100°. Als sie darauf wieder mit Wasser behandelt worden war, sonderte sich eine beträchtliche Menge von nicht angegriffenem Naphthalin ab. Ein Theil der Auflösung wurde mit einer gewogenen Menge kohlen-sauren Baryts gesättigt.

104 Regnault. üb. die Naphthalinschwefelsäure.

Zugesetzter kohlensaurer Baryt	3,076
Im Ueberschusse gebildeter schwefelsaurer und über- schüssiger kohlensaurer Baryt	2,246
Schwefelsaurer Baryt allein	0,880
Kohlensaurer Baryt im Ueberschusse . . .	<u>1,366.</u>

Nun ist aber

1,710 kohlensaurer Baryt = Baryt	1,326
0,880 schwefelsaurer Baryt = Baryt	<u>0,577</u>
Bleibt durch die Naphthalinschwefelsäure aufgelöster Baryt	0,749.

Darnach würde sich der durch die Naphthalinschwefelsäure aufgelöste Baryt zu dem, welcher die Schwefelsäure neutralisirt, beinahe verhalten wie 5 : 4. Ein zweiter Versuch gab fast die nämlichen Resultate. Die Schwefelsäure, welche in die Naphthalinschwefelsäure eingeht, würde sich also zu der, welche frei zurückbleibt, verhalten = 10 : 4. Die freie Säure würde demnach $4\frac{3}{4}$ oder fast 5 At. Wasser enthalten. Uebrigens habe ich mich überzeugt, dass die Schwefelsäure mit 2 Atomen Wasser noch eine beträchtliche Menge Naphthalinschwefelsäure hervorbringt, und dass die Schwefelsäure mit 3 Atomen Wasser bei ihrer Erhitzung mit Naphthalin sich noch sehr stark färbt.

Der naphthalinschwefelsaure Baryt ist in der Kälte wenig auflöslich im Wasser.

100 Theile Wasser von 15° lösen 1,13 dieses Salzes auf.

400 Theile Wasser von 100° lösen 4,76 dieses Salzes auf.

Daher setzt sich der grössere Theil des Salzes bei der Erkaltung einer warm gesättigten Auflösung ab.

Der Wirkung der Wärme unterworfen, zersetzt sich der naphthalinschwefelsaure Baryt, eben so wie die andern naphthalinschwefelsauren Salze, und entwickelt eine beträchtliche Menge Naphthalin, ein brennbares Gas, schweflige Säure, und es bleibt ein schwärzlicher Rückstand von schwefelsaurem Baryt und Schwefel zurück. Diese Zersetzung erfolgt aber bei einer zu hohen Temperatur, als dass man hoffen könnte, eine einfache Reaction zu finden. Die naphthalinschwefelsauren Salze mit einer Auflösung von Aetzkali erhitzt, setzen kein Naphthalin ab, die Zersetzung beginnt erst, wenn man bis zur Trockne abraucht und den Rückstand erhitzt. In der Luft

Regnault, üb. die Naphthalinschwefelsäure. 105

brennen die naphthalinschwefelsauren Salze mit einer sehr russigen Flamme, wobei sie viel Russ absetzen.

Die andern naphthalinschwefelsauren Salze werden leicht durch Sättigung der Naphthalinschwefelsäure mit den kohlen-sauren Salzen erhalten.

Das naphthalinschwefelsaure Blei krystallisirt noch weniger regelmässig als der naphthalinschwefelsaure Baryt. Der Wirkung der Wärme unterworfen, zersetzt sich dieses Salz, wobei es Verzweigungen nach allen Seiten hin treibt und an Volumen sehr zunimmt.

0,675 bei 180° getrocknet gaben 0,328 schwefelsaures Blei.

1,435 mit einer Mischung von Salpeter und kohlen-saurem Natron geschmolzen, gaben 1,062 schwefelsauren Baryt.

0,5085 gaben 0,110 Wasser und 0,708 Kohlensäure.

Daraus ergibt sich:

		Berechnet:	Gefunden:
1 At. Bleioxyd	1394,5	35,64	35,75
2 At. Schwefel	402,3	10,28	10,21
5 At. Sauerstoff	500,0	12,78	13,14
20 At. Kohlenstoff	1528,7	39,07	38,50
14 At. Wasserstoff	87,4	2,23	2,40
	3912,9	100,00	100,00.

Die Naphthalinschwefelsäure kann mit dem Bleioxyd mehrere basische Salze bilden. Sie werden erhalten, wenn man eine Auflösung von neutralem naphthalinschwefelsaurem Salze mit Bleioxyd sieden lässt. Nach einige Zeit anhaltendem Aufwallen bilden sich, wenn man die verdünnte Auflösung erkalten lässt, krystallinische Flocken eines basischen Salzes, das mir bei der Analyse folgende Zusammensetzung gab.

0,853 gaben 0,624 schwefelsaures Blei. Hieraus ergibt sich:

		Berechnet:	Gefunden:
1 At. Naphthalinschwefelsäure	2518,4	47,45	46,19
2 At. Bleioxyd	2789,0	52,55	53,81
	5307,4	100,00	100,00.

Führt man fort die Auflösung dieses doppeltbasischen naphthalinschwefelsauren Bleies mit fein gepulvertem Massicot zu sieden, so bildet sich bald ein weisser, sehr reichlicher Absatz eines noch mehr basischen Salzes, und die Flüssigkeit enthält

106 Regnault, üb. die Naphthalinschwefelsäure.

fast nichts mehr aufgelöst. Dieses neue basische Salz kann leicht von dem im Ueberschusse vorhandenen Bleioxyde durch Decantiren abgesondert werden.

0,988 dieses Salzes gaben 0,945 schwefelsaures Blei, woraus sich ergibt:

		Berechnet:	Gefunden:
1 At. Naphthalinschwefelsäure	2518,4	31,10	29,64
4 At. Bleioxyd	5578,0	68,90	70,36
	<hr/> 8096,4	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die durch Versuche gefundene Menge Oxyd ist etwas bedeutend. Dies rührt daher, dass das basische Salz noch einige Theilchen Mennige beigemischt enthielt, die sehr deutlich mit dem Vergrößerungsglase wahrgenommen wurden.

Das naphthalinschwefelsaure Kupfer krystallisirt in ganz schwach grünlichen Flittern, enthält Krystallisationswasser, verliert aber schon einen Theil davon bei trockner Luft.

Das naphthalinschwefelsaure Silber ist auflöslicher als die vorhergehenden Salze. 100 Theile Wasser lösen bei einer Temperatur von 20° ungefähr 10,3 davon auf. Bei langsamer Verdampfung setzt sich das Salz in glimmerartigen Flittern ab.

0,530 naphthalinschwefelsaures Silber bei 180° getrocknet gaben 0,236 Silberchlorür, woraus sich 36,93 Silberoxyd ergibt. Nach der Berechnung hätte man 36,56 finden müssen.

Faraday hat die Bemerkung gemacht, dass, wenn man eine Auflösung von naphthalinschwefelsaurem Silber lange Zeit sieden lässt, sich ein schwärzlicher metallischer Absatz bildet und dass nachher die Flüssigkeit bei der Erkaltung eine eigenthümliche gelbliche Substanz absetze. Ich habe die Auflösung des naphthalinschwefelsauren Silbers mehrere Stunden im Sieden erhalten, jedoch ohne Spuren von Zersetzung.

Das naphthalinschwefelsaure Kali wird leicht durch doppelte Zersetzung erhalten und krystallisirt in kleinen, weissen, sehr glänzenden Flittern.

2,432 dieses Salzes im luftleeren Raume getrocknet gaben bei 200° 0,092 Wasser.

0,575 gaben 0,203 schwefelsaures Kali.

0,604 gaben 0,580 schwefelsauren Baryt.

0,485 gaben 0,133 Wasser und 0 859 Kohlensäure.

Regnault, üb. die Naphthalinschwefelsäure. 107

Hieraus ergibt sich:

		Berechnet:	Gefunden:
1 At. Kali	589,9	18,98	19,09
2 At. Schwefel	402,3	12,94	13,24
5 At. Sauerstoff	500,0	16,09	15,65
20 At. Kohlenstoff	1528,7	49,18	48,98
14 At. Wasserstoff	87,4	2,81	3,04
	<hr/> 3108,3	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00
1 Atom Wasser	112,4	3,61	3,93.

Die freie Naphthalinschwefelsäure wird durch Zersetzung des naphthalinschwefelsauren Bleies mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Diese Säure ist ausserordentlich auflöslich im Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Durch Abdampfung einer Auflösung in Wasser oder Alkohol gerinnt diese Säure zu einer unregelmässigen krystallinischen Masse, die an der Luft zerfliesst, wenn das Hygrometer über 80° steht. Ihr Geschmack ist stark sauer, zusammenziehend und metallisch. Der Wirkung der Wärme unterworfen, schmilzt sie zwischen 85° und 90°, gegen 120° wird sie schwarz und es lässt sich ein Naphthalingeruch wahrnehmen. Noch stärker erhitzt bläht sie sich sehr auf und lässt eine sehr glänzende voluminöse Kohle zurück.

Ich habe die im luftleeren Raume getrocknete Naphthalinschwefelsäure analysirt.

I. 0,302 gaben 0,125 Wasser und 0,590 Kohlensäure.

II. 0,336 gaben 0,145 Wasser und 0,649 Kohlensäure.

Hieraus ergibt sich:

	I.	II.
Wasserstoff	4,59	4,79
Kohlenstoff	54,02	53,40.

Diese Zahlen führen auf folgende theoretische Zusammensetzung;

20 Atome Wasserstoff	124,8	4,37
20 Atome Kohlenstoff	1528,7	53,53
2 Atome Schwefel	402,3	
8 Atome Sauerstoff	800,0	
	<hr/> 2855,8.	

Es würde also die im luftleeren Raume getrocknete Naphthalinschwefelsäure 3 Atome Wasser zurückhalten. Bei der

108 Regnault, üb. die Naphthalinschwefelsäure.

Erhitzung lässt sie eine gewisse Menge Wasser fahren, sie fängt aber an schwarz zu werden, ehe sich die 3 Atome Wasser abgesondert haben. Es ist demnach zweifelhaft, ob man die Säure wasserfrei erhalten könne.

Naphthalin und wasserfreie Schwefelsäure.

Die wasserfreie Schwefelsäure übt auf das Naphthalin eine viel zusammengesetztere Wirkung aus, als die Wasser enthaltende Säure. Bringt man wasserfreie Schwefelsäure auf Naphthalin, so findet eine Verbindung unter bedeutender Temperaturerhöhung statt, und man ist genöthigt, das Gefäss sorgfältig abzukühlen, indem die Operation vorgenommen wird, sonst würde die Substanz verkohlen. Beim Auflösen in Wasser wird Naphthalin und eine eigenthümliche unauflösliche Substanz abgesondert. Die Auflösung ist etwas braun gefärbt, wird durch kohlen sauren Baryt gesättigt und wiederum mit siedendem Wasser behandelt. Die filtrirte Flüssigkeit setzt bei dem Erkalten Flocken eines weissen krystallinischen Salzes ab, das für das gewöhnliche naphthalinschwefelsaure Salz erkannt wurde. Die abgedampfte Mutterlauge setzte ein Barytsalz ab, das sich von dem erstern durch eine grössere Auflöslichkeit unterschied. Dieses Salz bildet gestaltlose Krusten an den Wänden der Schale, und man findet keine Spur von Krystallisation. Man kann es dadurch reinigen, dass man es in einer kleinen Menge siedenden Wassers auflöst, das den grössten Theil des gewöhnlichen naphthalinschwefelsauren Baryts zurücklässt, es von Neuem abdampfen lässt und es nochmals mit etwas verdünntem Holzgeist behandelt, den das neue Salz ziemlich gut auflöst. Ich habe mehrere Analysen mit diesem Salze angestellt, kann aber seine Zusammensetzung noch nicht mit Gewissheit angeben. Ich will in einer künftigen Abhandlung auf diesen Gegenstand zurückkommen, so wie auch auf die unauflösliche Substanz, die sich unter den nämlichen Umständen erzeugt.
