

LVI. *Ueber die Benzinschwefelsäure;*  
*von E. Mitscherlich.*

Die Ansicht über die Art der Zusammensetzung verschiedener complicirter chemischer Verbindungen, welche ich, um den Studirenden eine Hoffnung zu zeigen diese in einfache Verbindungen zerlegen zu können, in der ersten Ausgabe meines Lehrbuchs weitläufig entwickelt habe <sup>1)</sup>, und wozu ich insbesondere die von Berzelius entdeckte Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure benutzt habe, bewog mich, verschiedene von den Substanzen, welche ich dort aufgeführt habe, und unter denen man unter andern auch die Talgsäure und Benzoësäure genannt findet, mit einem Ueberschuß einer starken Basis zu erhitzen, um die Säure, welche ich mit einer anderen Substanz verbunden voraussetzte, von diesen zu trennen. Ich habe diese Versuche <sup>2)</sup> kurz nach der Beendigung meiner Versuche über die Aetherbildung angestellt, welche ich mit einem Versuche von ähnlicher Art beschlossen habe, und der darin bestand, daß Schwefelweinsäure mit einem Ueberschuß von Alkali Alkohol giebt; statt daß dagegen Alkohol entweder mit Schwefelsäure in Berührung oder mit Schwefelsäure chemisch verbunden in Aether und Wasser zerfällt. Wie ich dort vom Alkohol die Schwefelsäure durch einen Ueberschuß von Basis trennte, so suchte ich bei den angeführten Säuren eine ähnliche Trennung zu bewirken, welches mir jedoch am besten bei der Benzoësäure gelang <sup>3)</sup>.

1) Lehrbuch der Chemie. Berlin, bei Mittler, 1831. S. 479  
 Die Vertheilung der zweiten Abtheilung erfolgte, wegen des Ausbruchs der Cholera in Berlin, im März 1832.

2) S. oben S. 280, und Lehrbuch, S. 108.

3) Um Pfingsten vorigen Jahres wurde dieser Versuch angestellt;

Das Zerfallen der Benzoessäure in Benzin und Kohlensäure veranlaßt mich, die Vermuthung hinzustellen, daß sie nämlich aus einer innigen Verbindung der Kohlensäure mit dem Benzin bestehe; obgleich die Zusammensetzung des benzoësauren Silberoxyds, und das Verhältniß, in welchem die Benzoëssäure zum Chlorbenzoyl und den übrigen Benzoylverbindungen steht, diese Hypothese unwahrscheinlich zu machen schienen, welches ich jedoch selbst weitläufig erwähnt habe <sup>1</sup>). Diese Einwürfe, welche man von dieser Seite her machen kann, lassen sich jedoch jetzt durch eine Verbindung des Benzins mit der Schwefelsäure, welche ganz analog der Benzoëssäure sich verhält, fast ganz beseitigen; und mehr Beweise werde ich in den nächstfolgenden Abhandlungen auch von anderen Verbindungen hernehmen.

Es gelang mir eben so wenig wie Faraday, welcher Verbindungen der Schwefelsäure mit den anderen von ihm entdeckten Kohlenwasserstoffverbindungen darstellte, Benzin mit der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure zu verbinden und ein auflösliches Barytsalz nachzuweisen; dagegen findet sogleich eine Verbindung mit der wasserfreien Schwefelsäure statt, und zwar so, daß die Hälfte der Säure sich mit dem Benzin verbindet, die andere Hälfte unverbunden bleibt und ohne Wirkung

schon in meinen Sommer-Vorlesungen habe ich meinen Zuhörern davon Rechenschaft gegeben und das Benzin meinen Freunden gezeigt; so erinnert sich der Herausgeber der Annalen mit Bestimmtheit Benzin Ende Junius gesehen zu haben. An Faraday habe ich Ende Julius oder Anfang August Benzin geschickt, im August an Berzelius; die Abhandlung über das Benzin war Ende August schon gedruckt, so daß meine Versuche viel früher angestellt, und allgemein hier und an verschiedenen anderen Orten bekannt waren, ehe Hr. Peligot die seinigen angestellt hat, welche erst den 21. October bekannt gemacht worden sind.

1) Diese Annalen, Bd. XXIX S. 236.

auf größere Mengen von zugesetztem Benzin ist. Da aber bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure drei verschiedene Verbindungen entstehen, so werde ich in der nächsten Abhandlung, worin ich diese Verbindungen beschreiben werde, auf die Einwirkung derselben auf das Benzin wieder zurückkommen. Am reinsten erhält man die Benzinschwefelsäure, wenn man zu gewöhnlichem rauchenden Vitriol in einer Flasche unter fortdauerndem Schütteln so lange Benzin hinzusetzt, als noch etwas davon aufgenommen wird; man läßt während des Zusetzens die Flasche von Zeit zu Zeit erkalten, da eine Wärmeentwicklung bei der Verbindung stattfindet. Die Säure löst man in Wasser auf, wobei sich eine sehr geringe Quantität einer Substanz eigenthümlicher Natur ausscheidet, welche man nach ihrer Zusammensetzung Sulfobenzid nennen kann, deren Zusammensetzung und Eigenschaft ich in der nächsten Abhandlung anführen werde; da sie fast ganz unlöslich in Wasser ist, so trennt man sie durch Filtration. Die Säure sättigt man mit kohlen sauren Baryt, und die filtrirte Auflösung fällt man, da man den benzinschwefelsauren Baryt nur in krystallinischen Krusten erhält, genau mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Das Kupfersalz dampft man, bis es anfängt zu krystallisiren, ab; man erhält es in schönen und großen Krystallen. Auch das benzinschwefelsaure Zinkoxyd, Eisenoxydul, Silberoxyd, Kali, Natron, Ammoniak und mehrere andere Salze krystallisiren sehr gut. Mit Schwefelwasserstoff kann man das Kupfersalz zerlegen, die Säure zur Syrupdicke abgedampft, bildet einen krystallinischen Rückstand; beim stärkeren Erhitzen zerlegt sie sich. Die benzinschwefelsauren Salze ertragen eine bedeutende Temperatur, ehe sie zerlegt werden; ich habe benzinschwefelsaures Kupferoxyd bis  $220^{\circ}$  erhitzen können, ohne daß die Auflösung desselben in Wasser durch Barytsalze getrübt wurde. Bis  $170^{\circ}$  erwärmt, verliert es alles Wasser. Zur Untersuchung habe ich benzinschwefelsaures Kupfer-

oxyd angewandt, welches eine Viertelstunde bei einer Temperatur von  $180^{\circ}$  erhalten wurde, und dabei keine Spur von Wasser mehr abgab.

0,708 wasserfreies benzinschwefelsaures Kupferoxyd gaben mit Kupferoxyd erhitzt 0,9825 Kohlensäure, worin 0,2719 Kohle enthalten sind, und 0,1661 Wasser, worin 0,01846 Wasserstoff enthalten sind, darnach enthält es 38,405 Proc. Kohlenstoff und 2,608 Wasserstoff.

0,6785 desselben Salzes gaben mit Kupferoxyd erhitzt 0,932 Kohlensäure, worin 0,2589 Kohlenstoff enthalten sind, und 0,1630 Wasser, worin 0,018077 Wasserstoff enthalten sind; darnach enthält es 38,16 Kohlenstoff und 1,665 Proc. Wasserstoff.

Den Gehalt an Kupferoxyd, dessen Bestimmung die größte Schärfe zuläfst, habe ich theils durch einen besonderen Versuch mittelst Fällen mit Kali, in welchem Fall ich größere Mengen des Salzes anwenden konnte, theils bei der Bestimmung der Schwefelsäure ermittelt; so gaben 0,9755 Grm. mir 0,1974 Kupferoxyd, also 20,24 Proc.; 1,862 Grm. gaben 0,0388 Grm. Kupferoxyd, also 20,85 Proc.; 0,4125 Grm. 0,0845 Grm. Kupferoxyd, also 20,53 Proc.; 1,240 Grm. gaben 0,276 Kupferoxyd, also 20,60 Proc. Das Mittel aus diesen Versuchen beträgt 20,55.

Den Gehalt an Schwefelsäure bestimmte ich, indem ich einen Theil des Salzes mit 20 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron und 10 Th. salpetersaurem Natron mengte, bei diesem Verhältniß findet, wenn man das Gemenge vorsichtig erhitzt, eine ruhige Einwirkung und kein Abbrennen statt. 0,4125 Grm. des trocknen Salzes gaben mir 0,505 schwefelsauren Baryt, worin 0,1736 Schwefelsäure enthalten sind, also 42,08 Proc Schwefelsäure.

Hundert Theile des wasserfreien Salzes geben also: 38,28 Kohlenstoff, 2,637 Wasserstoff, 20,55 Kupferoxyd und 42,08 Schwefelsäure ( $12C + 10H + 1Cu + 2S$ ), zusammen also 103,597.

Aus dem Ueberschufs bei der Analyse und aus dem Verhältnifs des Wasserstoffs und Kohlenstoffs folgt, dafs in diesem Salze 2 At. Wasserstoff sich mit einem Atom Sauerstoff der Säure zu Wasser verbunden haben und aus der Verbindung ausgeschieden sind; also ganz so wie es beim benzoësauren Silberoxyd und citronensäuren Natron der Fall ist. In den trocknen Salzen besteht daher die Benzinschwefelsäure aus  $12C10H2S5O$ . Nach diesem Verhältnisse würde das Kupfersalz in 100 Th. enthalten: Kohlenstoff 38,58, Wasserstoff 2,62, Schwefel 16,94, Sauerstoff 21,03, Kupferoxyd 20,84.

Es ist mir gelungen die Schwefelsäure mit dem Bittermandelöl und mit der Benzoësäure zu verbinden, und krystallisirbare Salze mit diesen neuen Säuren darzustellen; eben so die Schwefelsäure und Salpetersäure mit dem Benzin zu indifferenten Verbindungen vereinigt zu erhalten, in welchen, nach meinen bisherigen Untersuchungen, sich das Benzin zu den Säuren wie das Ammoniak zu den Säuren in den Amiden verhält. Ich werde mit diesen Verbindungen auch die Untersuchung des schwerlöslichen naphthalinsäuren Baryts, und des Körpers, welcher durch Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalin gebildet wird, verbinden. Theils habe ich diese Untersuchungen beendigt, theils bin ich noch mit ihnen beschäftigt; die Resultate, welche ich erhalten habe, sprechen für die Ansicht, welche ich im Anfang dieser Notiz ausgesprochen habe. Welches aber auch die Endresultate derselben seyn mögen, und welche Schlüsse man daraus auf die Benzoylverbindungen machen mag, so werden sie den Werth der Entdeckungen der Benzoylverbindungen, welche durch eine Reihe von zusammenhängenden Thatsachen und von den gründlichsten Untersuchungen eine ausgezeichnete Stelle in der Geschichte der Chemie einnehmen, nie verringern können, wenn auch die Hypothese vom Benzoyl sich nicht bestätigen sollte, welches ich jedoch jetzt noch nicht zu behaupten wage, da man durch directe Versuche noch nicht beweisen kann, dafs das Chlorbenzoyl aus Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) und Benzin bestehe, aus welcher Verbindung 2 Maafs Wasserstoffgas und 2 Maafs Chlor sich ausgeschieden haben müßten.

---