

das Benzin und die Verbindungen desselben.<sup>1)</sup>

Von

Eilhard Mitscherlich.

Die Untersuchungen der organischen Verbindungen geben in manchen Fällen ein ebenso einfaches Verhältniss der Zusammensetzung, wie die der anorganischen, in anderen ein so zusammengesetztes, dass man an ihrer Richtigkeit zweifeln könnte, wenn nicht die grosse Genauigkeit, womit man diese Untersuchungen anzustellen im Stande ist, und wodurch verschiedene Naturforscher dieselben Resultate erhalten haben, irgend ein Misstrauen gestatten würden. Für die Entwicklung der Gesetze, nach welchen die Verbindungen, welche ein solches complicirtes Verhältniss gegeben haben, zusammengesetzt sind, ist es unbestreitbar nützlich, dass man verschiedene Ansichten über die Art, wie man sich sie zusammengesetzt vorstellen kann, entwickele, selbst wenn diese Ansichten sich später als unrichtig erweisen sollten, wenn nur diese Ansichten denjenigen, welcher sie aufstellte, oder andere zu Thatsachen führen; und ich glaube, dass von diesem Gesichtspunkt aus die Aufstellung der Ansichten, welche ich über die Art, wie man sich einen grossen Theil von organischen Verbindungen zusammengesetzt vorstellen könne, anführen werde, durch die Resultate, welche mir die Untersuchung des Benzins und der Verbindungen desselben gegeben haben, gerechtfertigt werde.

Diese Verbindungen nämlich führen, wie viele andere, zu der Ansicht, dass es, ausser den gewöhnlichen, zwei besondere Klassen von Atomen<sup>2)</sup> organischer Verbindungen giebt,

wovon die eine Klasse Substanzen enthält, deren Bestandtheile inniger mit einander verbunden sind, als es bei den gewöhnlichen Verbindungen derselben mit anderen Körpern der Fall ist; die andere Klasse aber Substanzen enthält, welche durch Verbindung [498] von zwei zusammengesetzten Körpern, oder von einem einfachen und einem zusammengesetzten Körper, entstanden sind, aus welcher Verbindung sich ein Theil ausgeschieden hat<sup>3)</sup>.

Die erste Klasse von Atomen kommt sowohl bei den anorganischen als organischen Verbindungen vor; sie enthält die chemischen Verbindungen, welche bei derselben Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen. Als Ursache der verschiedenen Eigenschaften giebt man mit Recht an, dass sich dieselben Substanzen zu innigeren und weniger innigeren Verbindungen vereinigen. Auch kann man bei dem Uebergang der einen Verbindung in die andere bei mehreren Substanzen Entwicklung von Wärme und sogar von Licht beobachten<sup>\*)</sup>. Da die Phosphorsäure und die Kieselsäure sich mit Basen zu innigeren und loseren Verbindungen willkürlich vereinigen lassen, wenn man diese nämlich durch Glühen oder auf nassem Wege darstellt, so ist es natürlich, bei den organischen Verbindungen, da wir dabei schon mehrere isomerische Verbindungen kennen, wie die Weinsäure und Traubensäure, zwei und vielleicht noch mehrere Stufen von Innigkeit der Verbindungen anzunehmen; und so scheint es mir nicht unwahrscheinlich zu sein, dass wir bei einigen organischen Substanzen nur die innigeren Verbindungen kennen. Zu solchen innigen Verbindungen möchte ich die Wasserstoffsäuren mit dem Aetherin<sup>4)</sup>, z. B. den Salzäther, den Traubenzucker, als Verbindung von Alkohol, Kohlensäure und Wasser, u. s. w. rechnen. Verbindungen der Kohlensäure, des Wassers oder anderer Säuren mit dem Aetherin, die den gewöhnlichen Verbindungen dieser Säuren entsprechen, und die wir als die loseren anzusehen haben, kennen wir nicht. Zu diesen innigeren Verbindungen gehören noch die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Naphthalin, dem Aether, und viele andere mehr.

\*) Den ersten Versuch dieser Art habe ich 1820 in einer Vorlesung, welche *Berzelius* vor dem Kronprinzen von Schweden damals hielt, mit dem Gadolinit gesehen, und ganz so erklären hören, wie von ihm die Lehre von der Isomerie später auseinander gesetzt worden; ich selbst habe seit dieser Zeit in meinen Vorlesungen in jedem Semester diese Lehre mit den dazu gehörenden Versuchen vorgetragen.

Zu der zweiten Klasse gehören wahrscheinlich eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen; für einen Theil dieser Verbindungen kann man die Art, wie sie zusammengesetzt sind, mit Sicherheit bestimmen, für den grössten Theil derselben kann dieses nur durch besondere Untersuchungen, [499] welche mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sind, geschehen. Das Benzin bietet in seinen Verbindungen die besten Beispiele dafür. 4 Atome Benzin<sup>5)</sup> nämlich, welche, da jedes Atom Benzin aus 3 At. Kohlenstoff und 3 At. Wasserstoff besteht, 12 At. Kohlenstoff und 12 At. Wasserstoff enthalten, verbinden sich so mit Sauerstoffverbindungen, dass 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff aus der Verbindung heraustreten; so dass also das zusammengesetzte Atom 1 At. Wasser weniger enthält, als die Substanzen, durch die es gebildet worden ist. Die Annahme dieser Klasse von Atomen leitet man ungezwungen aus der atomistischen Theorie ab, indem da, wo die Atome der beiden mit einander verbundenen Substanzen einander am nächsten liegen, eine solche Verbindung und das Ausscheiden derselben stattfinden kann; die Thatsache selbst giebt eine etwas klarere Ansicht, als man sich bisher von dem Nebeneinanderliegen der Atome machen konnte, weitere Untersuchungen werden wohl zeigen, wie weit sie sich erweitern lässt. Die Zerlegung der Verbindungen dieser Klasse in die Substanzen, woraus sie entstanden, gelingt nur sehr selten; indem gewöhnlich diese Verbindungen sehr innig sind, und sie eher durch die hohe Temperatur, welche man bei der Zersetzung anwendet, und durch die Einwirkung ihrer Bestandtheile auf einander, als durch Verwandtschaften der angewandten Zersetzungs mittel zerlegt werden; so zerfällt das Nitrobenzid, wie ich gleich anführen werde, mit Kali erhitzt, nicht in Benzin und Salpetersäure. Die benzinschwefelsauren Salze zerfallen, mit Ueberschuss von Basis erhitzt, nicht vollständig in Schwefelsäure und Benzin, es werden ausser Benzin und Schwefelsäure noch andere Zersetzungsproducte gebildet, so dass bei den Benzinverbindungen nur die Benzoësäure (die Benzinkohlensäure), welche auch nur mit einigen Basen, nämlich mit Silberoxyd und Kupferoxyd verbunden, zu dieser Klasse gehört, Kohlensäure und Benzin giebt. Es ist daher natürlich, dass man bei einer grossen Anzahl von organischen Säuren, welche eine ähnliche Zusammensetzung haben, den Kohlenwasserstoff nicht stets ausscheiden kann, obgleich die Analyse derselben, wie z. B. die der beim Verseifungsprocess

gebildeten und von *Chevreul* untersuchten Säuren deutlich zeigt, dass sie aus einem Kohlenwasserstoff mit Kohlensäure verbunden bestehen, und dass auch bei ihren Verbindungen mit Basen 1 At. Wasser ebenso wie bei dem benzoësauren Silberoxyd ausgeschieden wird. Die Untersuchung der Benzinverbindungen hat mich abgehalten, diese Zerlegungen [500] weiter zu verfolgen. Es gelang mir früher, zur Zeit wie ich das Benzin darstellte, durch Destillation von Margarinsäure mit überschüssigem Kali neben den gasförmigen Destillationsproducten eine Flüssigkeit zu erhalten, welche leichter als absoluter Alkohol war, welche ich aber noch nicht so rein erhalten habe, dass ihr Kochpunkt constant war; die Leichtigkeit, womit sie von Schwefelsäure und anderen Substanzen zersetzt wird, bewog mich die Untersuchung derselben aufzuschieben, und die des Benzins, welches sich nicht so leicht zersetzt, zuerst vorzunehmen. Ich habe diese Substanz einseitigen Saponin genannt. Es ist mir gleichfalls sehr wahrscheinlich, dass ein grosser Theil der verbreitetsten vegetabilischen Säuren, z. B. Citronensäure, aus Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Kohlensäure oder einer anderen Oxydationsstufe der Kohle bestehe. Da aber das sehr zusammengesetzte Atom der Benzoëschwefelsäure, welche aus 1 At. Benzoësäure und 2 At. Schwefelsäure besteht, und die durch die grosse Reihe von krystallisirbaren Salzen, welche sie bildet, zu den ausgezeichneteren Säuren gehört, zu dieser Klasse von Atomen gehört, und auch nach der Art, wie diese Säure zusammengesetzt ist, viele organische Säuren zusammengesetzt sein können, so würde es unrecht sein, durch blosse Rechnung auf eine mögliche Weise die complicirte Zusammensetzung organischer Säuren zu erklären, oder auch nur darauf hinzudeuten, da solche Rechnungen nur ungewisse Resultate geben können.

Welche indifferente organische Verbindungen, ob nicht die verschiedenen Kampherarten, die Stereoptene, die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele dem Nitrobenzid und Sulfobenzid analog zusammengesetzt sind, ist noch schwer zu bestimmen, doch gehört, wie mir es scheint, ein grosser Theil dahin.

Zu dieser Klasse von Atomen gehören unstreitig der Harnstoff, als eine Verbindung von Kohlensäure und Ammoniak, woraus ein Atom Wasser sich ausgeschieden hat, und die übrigen Amide, und ausser diesen werden wir eine grosse Anzahl von Verbindungen auffinden, aus welchen, statt dass

zwei Atome Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff als Wasser verbunden sich bei anderen ausscheiden, 2 Atome Wasserstoff sich mit 2 Atomen Chlor, Brom Jod, Cyan, Schwefel, Selen und Tellur verbunden ausscheiden. Beispiele dieser Verbindung sind das von *Laurent* untersuchte Chlornaphthalid, welches man erhält, wenn man Chlornaphthalin destillirt, das Chlor-, [501] Brom- von Jodätherid und das Chlorbenzid, welches ich gleich nachher anführen werde. Ich halte es für wahrscheinlich, dass die von *Wöhler* und *Liebig* untersuchten Chlor-, Jod-, Brom-, Schwefel- und Cyanbenzoylverbindungen aus Benzin mit Chlorkohlenoxyd u. s. w. bestehen; und zwar würden diese Verbindungen ganz den übrigen Benzinverbindungen analog sein, indem nämlich im Chlorbenzoyl z. B. 4 Maass<sup>6)</sup> Benzingas sich mit 4 Maass Chlorkohlenoxydgas vereinigen, und 2 Maass Wasserstoff mit 2 Maass Chlor verbunden sich ausscheiden.]

#### Das Benzin.

Mengt man Benzoësäure mit einer starken Base, wovon man mehr nimmt als hinreichend ist, um die doppelte Menge Benzoësäure zu sättigen, mengt man z. B. 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. gelöschter Kalkerde, und unterwirft das Gemenge der Destillation, so geht zuerst Wasser und zuletzt eine dünnflüssige öartige Flüssigkeit über, welche auf dem Wasser schwimmt. Wenn man das Gemenge sehr langsam erwärmt, so ist der Rückstand in der Retorte vollkommen farblos und lässt beim Auflösen in Säure, wobei sich Kohlensäure entwickelt, keine Spur eines Rückstandes zurück; die Auflösung in der Säure ist farblos, und es wird keine Gasart bei der Destillation entwickelt. Die Benzoësäure zerlegt sich also in Kohlensäure und in die öartige Flüssigkeit. Die öartige Flüssigkeit kann man vom Wasser vollständig trennen, wenn man sie mit der Pipette abnimmt, dann mit etwas Kali schüttelt und destillirt. Lässt man Kalium lange mit dieser Flüssigkeit in Berührung, oder destillirt man sie damit, so bleibt die Oberfläche des Kaliums metallisch glänzend, so dass sie also keinen Sauerstoff enthält. Aus drei Theilen Benzoësäure erhält man etwas mehr als einen Theil von dieser gereinigten Flüssigkeit.

Die Untersuchung der Eigenschaften und der Zusammensetzung dieser Flüssigkeit zeigte, dass sie identisch mit dem

von *Faraday* entdeckten *Bicarburet of Hydragen*<sup>7)</sup> ist, welche er aus der Flüssigkeit ausschied, welche sich beim Comprimiren des aus Oel bereiteten Gases bildet. Um die Namen der verschiedenen Verbindungen, welche dieser Körper eingeht, bequem bilden zu können, habe ich ihn Benzin genannt.

Das Benzin ist klar, farblos, von einem eigenthümlichen Geruch, von 0,88 specifischem Gewicht bei 13°, es kocht bei 84°, in Eis gestellt wird es [502] fest und bildet eine krystallinische Masse, welche bei 7° flüssig wird<sup>8)</sup>, es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser nur sehr wenig, doch in solcher Menge, dass das Wasser stark darnach riecht.

In Schwefelsäure, wozu man sehr wenig Wasser zugesetzt hat, löst es sich nicht auf und wird nicht davon verändert, man kann es damit destilliren; ebenso verhalten sich Chlorwasserstoffsäure und andere wasserhaltige Säuren.

Das beste Erkennungsmittel für das Benzin ist das Verhalten desselben gegen rauchende Salpetersäure; wenn man es damit erhitzt, so wird ein eigenthümlicher Körper gebildet, welcher in heisser Salpetersäure löslich ist, durch Wasser daraus gefällt wird, und sich durch einen eigenthümlichen Geruch auszeichnet. Die Eigenschaften dieses Körpers, sowie die der Verbindungen, welche entstehen, wenn wasserfreie Schwefelsäure auf Benzin einwirkt, werde ich sogleich weitläufig erwähnen.

Leitet man durch erhitztes Benzin Chlor, so verbindet es sich damit; am bequemsten erhält man diese Verbindungen, wenn man Chlor in eine grosse Flasche, deren Boden man mit Benzin übergiesst, leitet, während die Sonne darauf scheint; es entsteht eine feste krystallinische Substanz. Dasselbe findet mit dem Brom statt; Jod löst sich jedoch nur darin auf und bleibt, wenn das Benzin verdampft, krystallinisch zurück.

Die Untersuchung des Benzins gab folgende Resultate:

An Benzin wurde angewandt	0,3055 Grm.
An Kohlensäure wurde erhalten	1,0225 Grm. = 0,28297 Kohlenstoff
An Wasser wurde erhalten	0,214 Grm. = 0,0257 Wasserstoff.

100 Theile Benzin bestehen nach der Analyse folglich aus:

92,62 Kohlenstoff
7,76 Wasserstoff
<hr/> 100,38.

Die Analyse giebt einen unbedeutenden Ueberschuss; Sauerstoff ist im Benzin also nicht enthalten. Besteht das Benzin aus gleichen Maassen Kohlenstoffgas<sup>9)</sup> und Wasserstoffgas, so enthält es in 100 Theilen:

92,46 Kohlenstoff  
7,54 Wasserstoff.

[503] Die Untersuchung selbst stimmt mit diesem Resultat, welches ausserdem durch andere Thatsachen, besonders durch die Bildung des Benzins bestätigt wird, so genau überein, dass diese Zusammensetzung als die richtige angenommen werden muss.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Benzins gab folgendes Resultat:

Das Rohr wurde zugeschmolzen bei	752 <sup>mm</sup> ,6 corr. B.	
Das Rohr mit dem Benzin wog bei	752 <sup>mm</sup> ,6 corr. B. und 15 $\frac{1}{2}$ ° T.	74,1083 Grm.
Das Rohr mit Wasser von 15 <sup>o</sup> gefüllt		381,95 Grm.
Das Rohr mit trockner Luft . . .		73,679 Grm.
An Luft war zurückgeblieben . .		0,1 C.C.
Temperatur des kochenden Wassers	99 $\frac{3}{4}$ .	

Nach diesem Versuch beträgt das specifische Gewicht des Benzingases 2,77.

Aus der Analyse und dem specifischen Gewicht folgt, dass

1 M. Benzingas 2,7378

= 3 M. Kohlenstoffgas = 3 · 0,8437 = 2,5314  
= 3 M. Wasserstoffgas = 3 · 0,0688 = 0,2064.

#### Das Sulfobenzid.

Setzt man zu Nordhäuser Vitriolöl so lange in kleinen Mengen Benzin hinzu, bis beim Umschütteln nichts mehr davon aufgelöst wird, so sondert sich, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit etwas Benzin, welches im Ueberschuss zugesetzt war, eine krystallinische Substanz in so geringer Menge aus, dass sie kaum 1 bis 2 Procent vom angewandten Benzin beträgt. Setzt man dagegen Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzu, so erhält man, ohne dass im Mindesten eine Zersetzung des Benzins erfolgt, sich folglich keine Spur von schweflichter Säure zeigt, eine zähe Flüssigkeit, welche

in wenig Wasser sich vollkommen auflöst, aus der aber, wenn sie mit viel Wasser versetzt wird, sich die krystallinische Substanz in grösserer Menge aussondert, so dass man vom angewandten Benzin an 5 bis 6 Proc. von dieser Substanz erhält.

Die krystallinische Substanz, welche nur sehr wenig im Wasser löslich ist, kann man durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure [504] vollständig reinigen; um sie ganz rein zu erhalten, löst man sie in Aether auf, filtrirt die Auflösung und lässt sie krystallisiren, die Krystalle destillirt man.

Man kann diese Verbindung, welche in Aether und Alkohol löslich ist, durch Verdampfen dieser Auflösungen, in bestimm- baren Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei  $100^{\circ 10}$  zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit und kocht bei einer Temperatur, welche zwischen dem Kochpunkt des Quecksilbers und Schwefels liegt; sie ist farblos und geruchlos. In Alkalien ist sie unlöslich, in Säuren löst sie sich auf und wird durch Wasser daraus gefällt; mit Schwefelsäure erhitzt, verbindet sie sich damit zu einer eigenthümlichen Säure, welche sich mit der Baryterde zu einem löslichen Salze verbindet; von den übrigen Säuren wird sie nicht verändert. Mit Salpeter oder mit chlorsaurem Kali gemengt und erhitzt, lässt sie sich ohne Zersetzen abdestilliren; in stark erhitzten schmelzenden Salpeter, oder in chlorsaures Kali, welches so stark erhitzt worden ist, dass es sich zersetzt, geschüttet zerlegt sie sich mit Detonation. Chlor oder Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, erhitzt man aber die Substanz bis sie anfängt zu kochen, so wird sie durch Chlor und auch durch Brom zerlegt, indem sich Chlorbenzin, worauf ich später zurückkommen werde, bildet. Nach vielen vergeblichen Versuchen, bei denen ich diese Substanz über Kupferoxyd, über Gemenge von chlorsaurem Kali mit Chlorkalium oder kohlen- saurem Kali leitete, gelang es mir mittelst dieser Zersetzung, den Schwefel- und Sauerstoffgehalt derselben genau zu be- stimmen. Den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmte ich durch Verbrennen mit Kupferoxyd.

0,335 Grm. der Substanz gaben 0,801 Grm. Kohlensäure, worin 0,2217 Grm. Kohle und 0,1375 Grm. Wasser, worin 0,01525 Wasserstoff enthalten sind.

0,295 Grm. durch Chlor zersetzt gaben, indem die Pro- ducte in Ammoniak geleitet wurden und mit Ammoniak abgespült

worden, 0,304 schwefelsauren Baryt, worin 0,1045 Schwefelsäure<sup>11)</sup> enthalten sind.

Hundert Theile der Substanz gaben also:

66,18	Kohlenstoff
4,552	Wasserstoff
35,42	Schwefelsäure
<hr/>	
106,152.	

[505] Der Ueberschuss bei der Analyse und das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff zeigt hinreichend, dass die Verbindung auf folgende Weise zusammengesetzt ist, nämlich aus:

66,42	Kohlenstoff	=	12 C
4,52	Wasserstoff	=	10 H
14,57	Schwefel	=	S
14,49	Sauerstoff	=	2 O.

Diese Verbindung hat sich also gebildet, indem Schwefelsäure sich mit dem Benzin vereinigte, und indem aus der Verbindung 2 Maass Wasserstoffgas und 1 Maass Sauerstoffgas als Wasser sich ausschieden.

#### Das Nitrobenzid<sup>12)</sup>.

Reine ziemlich concentrirte Salpetersäure wirkt so wenig auf das Benzin ein, dass man es damit destilliren kann, ohne dass es verändert wird. Mit rauchender Salpetersäure dagegen erwärmt, findet eine Einwirkung unter Wärmeentwicklung statt, weswegen man auch das Benzin nur in kleiner Menge zu der erwärmten Salpetersäure hinzusetzen darf; die entstandene Verbindung löst sich in der warmen Salpetersäure vollständig auf, scheidet sich aber beim Erkalten zum Theil wieder daraus ab, indem sie, da sie leichter als die Salpetersäure ist, sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Verdünnt man die Säure mit Wasser, so sinkt die Verbindung zu Boden, da sie schwerer als Wasser ist. Durch Auswaschen mit Wasser und durch Destilliren kann man sie leicht vollkommen rein erhalten. Sie bildet eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von intensiv süßem Geschmack und einem eigenthümlichen Geruch, welcher zwischen dem des Bittermandelöls und des Zimmtöls liegt; bei 15° beträgt ihr specifisches Gewicht 1,209, sie kocht bei 213° und destillirt unverändert über. Bei 3°

wird sie fest, indem krystallinische Nadeln die flüssige Masse durchziehen; durch Salpetersäure, selbst wenn man diese damit destillirt, wird sie nicht zersetzt. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt destillirt sie, wenn die Temperatur hoch genug ist, unverändert über, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird sie, unter Entwicklung von schwefliger Säure und unter starker Färbung der Flüssigkeit, zerlegt. Chlor und Brom durch die Flüssigkeit geleitet, wirken nicht darauf; wird jedoch Chlor mit dem Dampfe der Substanz durch [506] ein heisses Rohr geleitet, so findet eine Zersetzung statt, indem sie Chlorwasserstoffsäure bildet. Mit Kalium erwärmt detonirt sie so heftig, dass die Gefäße zersprengt werden; eine wässrige Kalkauflösung wirkt wenig darauf ein, Kali in Alkohol aufgelöst zersetzt sie bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, damit gekocht färbt sich die Auflösung intensiv roth. Destillirt man die rothe Auflösung, so erhält man eine rothe Substanz, welche bei der gewöhnlichen Temperatur fest ist; ich werde sogleich darauf zurückkommen. Ammoniak wirkt nicht darauf.

Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss; in concentrirten Säuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, ist sie leicht löslich, bei erhöhter Temperatur mehr als bei niedriger.

0,273 Grm. der Verbindung mit Kupferoxyd verbrannt, gab 0,574 Kohlensäure, worin 0,1593 Kohle, und 0,1015 Wasser, worin 0,01126 Wasserstoff enthalten sind; darnach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,36 Kohlenstoff und 4,125 Wasserstoff enthalten.

0,4875 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,037 Kohlensäure, worin 0,287 Kohlenstoff, und 0,1775 Wasser, worin 0,0197 Wasserstoff enthalten ist; darnach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,70 Kohlenstoff und 4,04 Wasserstoff enthalten.

0,317 Grm. der Verbindung gaben 28 C. C. Stickstoff bei 760 Millim. corr. Barometerstand und 15° Temperatur, darnach enthält die Verbindung 10,6 Proc. Stickstoff. Bei einem zweiten Versuch gaben 0,2505 der Verbindung 25 C. C. Stickstoffgas von 20° $\frac{1}{2}$  und 762,6 Millim. corr. Barometerstand; darnach enthält die Verbindung 11,8 Proc. Stickstoff. Die Substanz wurde bei diesem Versuch mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Weise verbrannt, nachdem vor dem Zerspringen der Kugel, welche die Verbindung enthielt, die Luft aus dem

Verbrennungsrohr durch Kohlensäure, welche durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd entwickelt wurde, ausgetrieben war; nach dem Verbrennen wurde alles Stickstoffgas, welches noch in dem Rohr zurückgeblieben war, wiederum durch Glühen einer anderen Menge von kohlensaurem Bleioxyd ausgetrieben. Diese Methode, welche von *Dumas* angegeben worden ist, scheint mir für diese Bestimmungen ein sehr genaues Resultat zu geben.

Nach dem Mittel dieser Versuche besteht daher die Verbindung, da das Fehlende Sauerstoff ist, in 100 Theilen aus:

[507]	58,53 Kohlenstoff
	4,08 Wasserstoff
	11,20 Stickstoff
	25,99 Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung kommt folgender Zusammensetzung so nahe, dass man keine andere für richtiger ansehen darf, nach der nämlich die Verbindung besteht aus:

58,92 Kohlenstoff	= 12 Maass Kohlenstoffgas
4,008 Wasserstoff	= 10 > Wasserstoffgas
11,37 Stickstoff	= 2 > Stickstoffgas
25,69 Sauerstoff	= 4   > Sauerstoffgas.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Substanz im gasförmigen Zustand gab folgendes Resultat:

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen . .	755 <sup>mm</sup> ,3
Corrig. Therometerstand des Metallbades . .	251°
Das Rohr mit dem Gase gefüllt, wog . . .	47,258 Grm.
Das Rohr mit trockner Luft von 10° und	
755 <sup>mm</sup> ,3 . . . . .	46,880
Das Rohr mit Wasser von 15° gefüllt, wog	272,0 Grm.
An Luft von 15° war zurückgeblieben . . .	1,3 C. C.

Das specifische Gewicht des Nitrobenzidgases ist also = 4,40.

Zwei andere Versuche, bei welchen ein grosser Ueberschuss der Substanz genommen und die zurückgebliebene Luft nicht bestimmt wurde, gaben 4,35 und 4,38. Da das specifische Gewicht stets etwas höher ausfällt, weil die Temperatur im Rohr etwas niedriger ist, als die des Metallbades, so ist

	3 Maass Kohlenstoffgas =	2,5314
1 Maass Nitrobenzidgas =	$2\frac{1}{2}$ » Wasserstoffgas =	0,1720
	$\frac{1}{2}$ » Stickstoffgas =	0,488
	1 » Sauerstoffgas =	1,1026
		4,2940

Da nun 1 Maass Salpetersäure sehr wahrscheinlich aus  $\frac{1}{2}$  Maass Stickstoffgas und  $1\frac{1}{4}$  Maass Sauerstoffgas besteht, so hat sich also ein Maass Salpetersäuregas mit einem Maass Benzin zu einem Maass Nitrobenzidgas [508] verbunden, indem  $\frac{1}{2}$  Maass Wasserstoffgas und  $\frac{1}{4}$  Maass Sauerstoffgas aus der Verbindung sich ausgeschieden haben.

#### Das Stickstoffbenzid<sup>13)</sup>.

Wenn Nitrobenzid (= 12 C 10 H 2 N 4 O) mit Kalkerde destillirt wird, so wird nur ein höchst unbedeutender Theil davon zersetzt; eine wässerige Kaliauflösung wirkt gleichfalls nur wenig darauf ein, löst man das Kali in Alkohol auf und setzt eine Auflösung von Nitrobenzid in Alkohol hinzu, so findet beim Erwärmen derselben eine rasche Einwirkung statt. Es bildet sich ein Kalisalz, welches jedoch nicht Salpeter ist, und eine Verbindung, auf welche ein Ueberschuss von Kali weiter nicht einwirkt; unterwirft man die rothe Auflösung der Destillation, so geht zuletzt eine rothe Substanz über, welche beim Erkalten in grossen Krystallen anschiesst; legt man sie auf Löschpapier, um die Flüssigkeit, welche mit übergegangen, aufsaugen zu lassen, und löst sie dann in Aether auf, so erhält man sie beim Verdampfen des Aethers in grossen, gut ausgebildeten rothen Krystallen.

Diese Substanz ist leicht löslich in Aether und Alkohol; beim Verdampfen des Alkohols oder Aethers bleibt sie in grossen Krystallen zurück; kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf, nur so viel, dass es etwas gefärbt erscheint; beim Erkalten wird die Auflösung trübe. Sie ist in Ammoniak, in einer concentrirten Kaliauflösung und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure sehr wenig löslich; in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich dagegen auf, und wird beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser daraus gefällt. Wird die Auflösung in Schwefelsäure erhitzt, so findet eine Zersetzung statt, Kohle setzt sich ab und schweflige Säure entwickelt sich. Mit Kali, wie concentrirt auch die Auflösung sein mag, lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren, ebenso mit Kalkerde.

Bei 65° schmilzt sie, bei 193°<sup>14)</sup> kocht sie und lässt sich, ohne dass sie zersetzt wird, überdestilliren. Die geringe Menge, welche ich von dieser Substanz besass, hat mich abgehalten, das spezifische Gewicht derselben im gasförmigen Zustande zu bestimmen. Die Dämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich, ohne sich zu entzünden oder zu verpuffen, wie dieses bei den Verbindungen, welche man durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzin und das Naphthalin erhält, der Fall ist, und welche Stickstoff und Sauerstoff enthalten.

[509] Vom Naphthalin<sup>15)</sup> unterscheidet sich diese Substanz durch ihr Verhalten gegen Brom; sie kann mit Brom, welches sogleich heftig auf Naphthalin wirkt, bis zur Destillation des Broms erwärmt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden.

0,402 Grm. der Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,1565 Grm. Kohlensäure, worin 0,320 Grm. Kohlenstoff, und 0,198 Grm. Wasser, worin 0,02497 Grm. Wasserstoff enthalten ist; darnach enthalten 100 Theile 79,5 Proc. Kohlenstoff und 5,46 Wasserstoff.

0,4055 Grm. gaben 1,155 Grm. Kohlensäure, worin 0,3196 Grm. Kohlenstoff, und 0,199 Grm. Wasser, worin 0,02207 Grm. Wasserstoff enthalten ist; darnach enthalten 100 Theile 78,82 Kohlenstoff und 5,44 Wasserstoff.

0,5025 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, indem durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd zuerst die atmosphärische Luft und am Ende der Operation das Stickstoffgas ausgetrieben wurde, 58½ C. C. Stickstoffgas von 19°½ bei 772<sup>mm</sup>,00 corr. Barometerstände, also 56,3 C. C. von 0° und bei 760<sup>mm</sup> B. oder 0,0715 Grm. Stickstoff; darnach sind in 100 Theilen 14,23 Stickstoff enthalten.

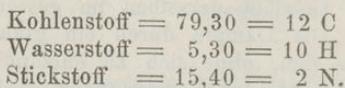
0,25275 Grm. gaben 33 C. C. Stickstoffgas von 19° bei 770<sup>mm</sup>,5 corr. B., also 31,2 Stickstoffgas von 0° bei 760<sup>mm</sup> B. oder 0,0396 Grm. an Stickstoff; darnach sind in 100 Theilen 15,67 Theile Stickstoff.

Nimmt man aus diesen Zahlen das Mittel, so giebt die Untersuchung für 100 Theile der Substanz:

79,16	Kohlenstoff
5,45	Wasserstoff
14,95	Stickstoff
99,56.	

16] E. Mitscherlich, Das Benzin und die Verbindungen desselben.

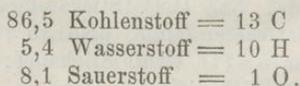
Die nach einem einfachen Verhältniss berechnete Zusammensetzung, welche der gefundenen so nahe kommt, dass sie als die richtige anzusehen ist, ist folgende:



Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Körpers mit dem Nitrobenzid, so hat sich 4 Maass Benzingas = 12 C 12 H mit 2 Maass [510] Stickstoffoxydul 2 C 1 O verbunden, und aus der Verbindung ist 1 O + 2 H als Wasser ausgeschieden. Es ist also Nitrobenzid, dem der Sauerstoff entzogen worden ist.

#### Das Carbobenzid<sup>16)</sup>.

Unterwirft man neutrale krystallisirte benzoësaure Kalkerde der Destillation, so bleibt kohlen saure Kalkerde zurück, und eine ölartige Flüssigkeit geht über. Destillirt man dieses Oel, so geht zuerst Benzin über, dann Wasser und darauf, wenn man die Temperatur bis über 250° steigert, ein dickflüssiges Oel. Lässt man dieses eine Zeitlang bei — 20° stehen, so sondert es sich in zwei Schichten: die obere betrachtet Herr *Peligo*t als eine eigenthümliche Verbindung, welche er Benzone genannt hat; *Peligo*t's Untersuchung stimmt sehr nahe mit der von ihm als richtig angenommenen Zusammensetzung überein, darnach besteht sie aus:



Sie ist dem Nitrobenzid und Sulfobenzid analog zusammengesetzt, indem sich 4 Maass Benzingas (12 C + 12 H) mit 2 Maass Kohlensäuregas (C + 2 O) zu einer Verbindung vereinigt haben, aus welcher sich 2 Maass Wasserstoffgas und 1 Maass Sauerstoffgas als Wasser (= O + 2 H) ausgeschieden haben. Ich habe deswegen diesem Körper einen Namen gegeben, welcher dem des Nitrobenzids und Sulfobenzids analog gebildet ist.

Das Carbobenzid<sup>17)</sup> bildet ein dickflüssiges farbloses Oel, welches jenseits 250° kocht; es wird von Salpetersäure und Kali nicht angegriffen, von Schwefelsäure wird es schon in

der Kälte zersetzt. Mit Chlor in Berührung giebt es Chlorwasserstoffsäure und eine feste Verbindung.

Aus der unteren Schichte, welche man beim Erkalten des Oels erhält, sondert sich, so wie in der Regel schon aus dem concentrirten Oel, Naphthalin ( $= 5 \text{ C} + 4 \text{ H}$ ) aus.

Zieht man von der Benzoësäure<sup>18)</sup>, wie sie in dem Kupferoxyd und Silberoxydsalz enthalten ist ( $= 14 \text{ C } 10 \text{ H } 3 \text{ O}$ ), Carbobenzid ab, so bleibt gerade so viel Kohlensäure übrig, um ein neutrales kohlen-saures Salz zu bilden. Aus der Bildung des Benzins und der des Naphthalins, welches dadurch entstehen kann, dass der Sauerstoff des Carbobenzids sich mit der nöthigen Menge [511] Kohle zu Kohlensäure verbindet ( $13 \text{ C } 10 \text{ H } 1 \text{ O} - \frac{1}{2} \text{ C } 1 \text{ O} = 12\frac{1}{2} \text{ C } 10 \text{ H}$ ), schliesst *Peligot*, dass sich in der Retorte bei der hohen Temperatur, welche man zur Zersetzung anwenden muss, sich theilweise caustische Kalkerde bildet, welche durch ihre Einwirkung auf das Carbobenzid Naphthalin daraus ausscheidet.

Das Carbobenzid, sowie das, was ich darüber anführe, ist von *Peligot* beobachtet worden; ich führe es hier an, weil diese Substanz ähnlich wie die vorher angeführten Verbindungen zusammengesetzt ist.

#### Benzinschwefelsäure<sup>19)</sup>.

Die Benzinschwefelsäure stellt man am besten dar\*),

\*) Gewöhnliche Schwefelsäure, wie man sie in Laboratorien anwendet, oder Schwefelsäure, welche, nachdem man sie durch Einkochen concentrirt hat, nur mit wenig Wasser versetzt worden ist, wirkt nicht auf das Benzin. Man kann das Benzin damit destilliren; es geht unverändert über, und wenn man sie mit kohlen-saurer Baryterde sättigt, so bildet sich kein lösliches Schwefelsäure und Benzin haltendes Salz; concentrirt man dagegen die Säure und versetzt sie mit Benzin, so wird eine kleine Menge Benzinschwefelsäure gebildet und das übrige Benzin kann man unverändert abdestilliren; lässt man Schwefelsäure so auf das Benzin wirken, dass man die Flüssigkeit beim Kochpunkt des Benzins erhält, und das Benzin stets wieder in die warme Schwefelsäure zurücktröpfelt, so kann man in einigen Stunden eine grössere Menge des Benzins mit der Schwefelsäure verbinden. Die Säure, welche alsdann entsteht, giebt ganz dieselben Salze, wie die Säure, welche durch Einwirkung der Nordhäuser Schwefelsäure auf Benzin sich bildet. *Faraday* führt in seiner Abhandlung selbst diese Säure nicht an, doch erwähnt er in einer Note, dass er durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die von ihm entdeckten Kohlenwasserstoffverbindungen, wozu das Benzin gehört, Säuren erhalten habe,

wenn man zu gewöhnlichem rauchenden Vitriol in einer Flasche unter fortwährendem 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, wie ich schon angeführt habe, eine sehr geringe Quantität einer Substanz eigenthümlicher Natur ausscheidet, das Sulfobenzid; da sie fast ganz unlöslich in Wasser ist, so trennt man sie durch Filtration. Die Säure sättigt man mit kohlen-saurem Baryt, und die filtrirte [512] Auflösung fällt man, da der benzinschwefelsaure Baryt nur schwierig krystallisirt werden kann, genau mit schwefel-saurem 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 Kupferoxyd 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

welche mit Baryterde in Wasser lösliche Salze geben. Das Verhalten der Schwefelsäure gegen das Benzin, wie er es in der Abhandlung selbst anführt, und wie ich es mit einer sehr wenig diluirten Säure bemerkte, veranlasste mich früher zu glauben, dass diese löslichen Salze durch Verbindungen einer geringen Beimengung des anderen Kohlenwasserstoffes entstanden sein konnten. Die Existenz dieser Säure ist daher von *Faraday* zuerst beobachtet worden.

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, 1,665 Proc. Wasserstoff.

Den Gehalt an Kupferoxyd, dessen Bestimmung die grösste Schärfe zulässt, 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 kohlen-sauren Natron und 10 Theilen salpetersaurem Natron mengte, bei diesem Verhältniss findet, wenn man das Gemenge vorsichtig erhitzt, eine ruhige Einwirkung und kein [513] Ab-brennen statt. 0,4125 Grm. des trocknen Salzes gaben mir 0,505 schwefelsauren Baryt, worin 0,1736 Schwefelsäure ent-halten sind, also 42,08 Procent Schwefelsäure.

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

Aus dem Ueberschuss bei der Analyse und aus dem Verhältniss des Wasserstoffs und Kohlenstoffs folgt, dass in diesem Salze 2 At. Wasserstoff sich mit einem Atom Sauerstoff der Säure zu Wasser verbunden haben und aus der Verbind-ung ausgeschieden sind. In den trocknen Salzen besteht daher die Benzinschwefelsäure aus  $12\text{ C } 10\text{ H } 2\text{ S } 5\text{ O}^{20}$ ). Nach diesem Verhältnisse würde das Kupfersalz in 100 Th. enthalten:

38,58 Kohlenstoff
2,62 Wasserstoff
16,94 Schwefel
21,03 Sauerstoff
20,84 Kupferoxyd.

Um mit Sicherheit jede Spur von Kohle, welche etwa unverbrannt zurückgeblieben sein könnte, zu verbrennen und zugleich Kohlensäure und Wasser vollständig aus dem

Verbrennungsrohr auszutreiben, wurde am Ende desselben ein Stückchen geschmolzenes chlorsaures Kali hineingesteckt, welches nach Vollendung des Verbrennungsprocesses zersetzt wurde. 1,13975 wasserfreies benzinschwefelsaures Kupferoxyd gab nach einem auf diese Weise angestellten Versuch 1,586 Kohlensäure, worin 0,439 Kohlenstoff, und 0,277 Wasser, worin 0,03072 Wasserstoff enthalten sind; darnach enthält das Salz 38,53 Proc. Kohlenstoff und 2,696 Proc. Wasserstoff.

Sättigt man die wässrige Auflösung der zähen Masse, welche man durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzin erhält, mit kohlensaurem Baryt und zersetzt das lösliche Barytsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so krystallisirt beim Abdampfen des Kupfersalzes zuweilen nichts, zuweilen nur ein Theil heraus, welcher das soeben beschriebene Kupfersalz ist; ein anderer Theil, und zwar die grössere Menge, scheidet sich als ein unkrystallinisches Pulver beim Eintrocknen der Auflösung ab. Die Analyse dieser Verbindung gab die Zusammensetzung des gewöhnlichen benzinschwefelsauren Kupferoxyds; da ich keine Verbindungen der Säure, [514] welche in diesem Salz mit dem Kupferoxyd verbunden ist, habe krystallisirt erhalten können, so habe ich mich nicht weiter mit der Untersuchung dieser Salze beschäftigt. Ebenso wenig habe ich Säure, welche man erhält, wenn man das Sulfobenzid mit Schwefelsäure erhitzt, untersuchen können, da die Quantität Sulfobenzid, welche ich zu meiner Disposition hatte, für eine gründliche Untersuchung zu gering war.

#### Die Benzoëssäure, Benzinkohlensäure.

Zieht man von den Bestandtheilen der krystallisirten Benzoëssäure, sowie diese durch *Liebig* und *Wöhler* gefunden worden sind, so viel Kohlensäure ab, dass der ganze Sauerstoffgehalt der Benzoëssäure sich mit Kohle verbindet, so erhält man Benzin und Kohlensäure, ohne dass ein anderes Product gebildet werden kann.

Kr. Benzoëssäure

= 14 M. Kohlenstoffg. 12 M. Wasserstoffg. 4 M. Sauerstoffg.

Kohlensäure

= 2 M. Kohlenstoffg. 4 M. Sauerstoffg.

---

Benzin = 12 M. Kohlenstoffg. 12 M. Wasserstoffg.

Da die auf diese Weise gebildete Kohlensäure doppelt

soviel an Basis sättigt als die Benzoësäure, so ersieht man leicht, weswegen man einen Ueberschuss von Basis bei der Zersetzung anwenden muss.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der gasförmigen Benzoësäure gab folgendes Resultat:

Das Rohr wurde geschmolzen bei . . .	751 <sup>mm</sup> ,6 corr. B.
Das Rohr mit Benzoësäure und Luft wog	63,725 Grm.
Das Rohr mit Luft . . . . .	62,7905 Grm.
Inhalt des Rohrs an Wasser . . . . .	339,95 Grm.
Corrigirte Temperatur des Metallbades	269°.

Da ein grosser Ueberschuss von Benzoësäure angewandt worden war, so wurde die zurückgebliebene Luft vernachlässigt, und das Rohr gleich nach dem Versuch geöffnet.

Das specifische Gewicht der gasförmigen Benzoësäure beträgt nach diesem Versuch:

4,27.

Es ist folglich nach diesem Versuch und nach der Zusammensetzung: [515]

1 M. gasförmiger Benzoësäure (4,2623)	
= 1 M. Benzin	2,7378
= 1 M. Kohlensäure	1,5245.

Das benzinsaure Silberoxyd und benzinsaure Kupferoxyd geben ebenso wie die entsprechenden benzinschwefelsauren Salze ein Atom Wasser (O 2 H) ab, wenn sie, so lange als Wasser fortgeht, ohne dass jedoch eine Zersetzung stattfindet, erhitzt werden.

### Die Benzoëschwefelsäure<sup>21)</sup>.

Concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, und verschiedene andere concentrirte Säuren lösen die Benzoësäure leicht auf, welche beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser grösstentheils sich wieder aussondert. Setzt man dagegen zu wasserfreier Schwefelsäure Benzoësäure hinzu, so verbindet sie sich damit, unter Entwicklung von Wärme, zu einer zähen durchscheinenden Masse, indem Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht und eine eigenthümliche Verbindung gebildet wird. Bei einem Ueberschuss von Benzoësäure scheidet sich Benzoësäure, wenn man die zähe Masse auflöst, aus; mit

kohlensaurer Baryterde gesättigt, bleibt die neue Säure mit Baryterde verbunden in der Flüssigkeit aufgelöst. Setzt man zu der filtrirten Auflösung Chlorwasserstoffsäure hinzu, so krystallisirt eine Verbindung der Baryterde mit der Säure in schönen Krystallen aus der Flüssigkeit heraus, welche man, da sie viel leichter im warmen Wasser löslich ist, wovon ein Theil bei 20° 20 Theile zu seiner Auflösung bedarf, durch Umkrystallisiren rein erhalten kann.

Diese Krystalle reagiren sauer und verändern sich nicht an der Luft; mit rauchender Salpetersäure oder anderen oxydirenden Substanzen, wodurch z. B. weinschwefelsaure Salze zerlegt werden, behandelt, wird die Schwefelsäure nicht frei, welches auch zu erwarten war, da, wie bekannt, auch die benzoësauren Salze und die Benzoësäure nicht dadurch oxydirt werden. Bis 200° erhitzt, verloren 5,4405 Grm. des Barytsalzes 0,523 Grm. Wasser; 100 Th. des Rückstands waren daher mit 10,63 Th. Wasser verbunden gewesen. Nach der Untersuchung, welche ich sogleich anführen werde, verhält sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Baryterde wie 1 : 3. Jenseits dieser Temperatur erhitzt, ging kein Wasser mehr über; die Zersetzung der Säure tritt erst bei einer viel höheren Temperatur ein. Zur Untersuchung [516] der Säure wurde das Barytsalz angewandt, welches bei 200° wasserfrei dargestellt worden war.

1,705 Grm. des Barytsalzes mit Schwefelsäure gefällt, gab 0,737 Grm. schwefelsaurer Baryterde; darnach gaben 100 Th. 43,22 Th. schwefelsaurer Baryterde, worin 14,87 Schwefelsäure enthalten sind.

1,812 Grm. des Barytsalzes gab, mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron\*) geglüht, beim

\*) Ich habe die Natronsalze den Kalisalzen vorgezogen, weil man das kohlen saure Natron leicht rein von Kieselsäure erhalten kann. Die schwefelsaure Baryterde erhält man jedoch bei diesen Versuchen selbst durch langes Auswaschen nie rein. Geglüht backt sie stets zusammen; reibt man die zusammengebackene Masse mit Wasser an, so reagirt das Wasser basisch, enthält aber keine Spur von Baryterde; mit diluirter Schwefelsäure gekocht, erhält man schwefelsaures Natron. Ich habe stets diese Operation mit der schwefelsauren Baryterde bei diesem und den früheren Versuchen ähnlicher Art vorgenommen. Die Bestimmung der Schwefelsäure giebt daher kein so genaues Resultat, als die Bestimmung der Basis, welche ich auch stets als für die Zusammensetzung der Säuren dieser Klasse als am meisten entscheidend angesehen habe. Die Ursache, warum kleine Mengen von löslichen Substanzen mit

Auflösen der Masse in Wasser und Sättigen mit Salpetersäure, 0,776 Grm. schwefelsauren Baryt als Rückstand, welche Menge 42,82 Th. schwefelsaurer Baryterde oder 14,71 Proc. Schwefelsäure entspricht; die filtrirte Auflösung, mit salpetersaurer Baryterde gefällt, gab 0,7895 Gramm schwefelsaurer Baryterde; diese entspricht 43,57 Procent schwefelsaurer Baryterde oder 14,97 Procent Schwefelsäure. Es folgt aus diesem Versuch, dass die Schwefelsäure, welche man durch Zersetzen der Säure erhält, doppelt soviel beträgt, als die im Salz enthaltene Baryterde zu ihrer Sättigung bedarf.

1,517 Grm. des Barytsalzes gab, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,721 Kohlensäure, worin 0,47637 Kohlenstoff und 0,27675 Wasser, worin 0,0282 Wasserstoff enthalten ist; darnach ist im Salz 31,40 Proc. Kohlenstoff und 1,860 Proc. Wasserstoff enthalten.

Nach dieser Untersuchung, da das Fehlende Sauerstoff ist, enthält das Salz in 100 Theilen:

	28,36 Baryterde
	14,84 Schwefelsäure
	31,40 Kohlenstoff
[517]	1,86 Wasserstoff
	23,54 Sauerstoff.

Diese Verbindung entspricht so nahe einer Verbindung von 1 Atom Benzoëssäure (Benzin 12 C 12 H + Kohlensäure 2 C + 4 O) mit 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Basis, aus welcher Verbindung 1 Atom Wasser sich ausgeschieden, dass ich es für unnöthig gehalten habe, die Analyse des Salzes zu wiederholen; es besteht nach dieser Annahme das Salz in 100 Theilen aus:

28,29 Baryterde	=	Ba
29,64 Schwefelsäure	=	2 S
31,34 Kohlenstoff	=	14 C
1,84 Wasserstoff	=	10 H
8,87 Sauerstoff	=	3 O.

Durch sorgsames Ausfällen der Baryterde und der Auflösung des Barytsalzes kann man sich leicht eine reine Auflösung

unlöslichen Niederschlägen niederfallen, habe ich in meinem Lehrbuch der Chemie, S. 383, weitläufig aus einander zu setzen mich bemüht; die Thatsache ist schon lange, z. B. aus *Berzelius'* Untersuchung des phosphorsauren Bleioxyds, bekannt.

der Säure verschaffen, man kann sie kochen, abdampfen, und bis  $150^{\circ}$  und darüber erhitzen, ohne dass sie sich zersetzt. Die heisse Säure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, feuchter Luft ausgesetzt, zieht sie Wasser an und zerfliesst vollständig. In trockner Luft giebt sie das Wasser wiederum ab, indem sie zu einer festen krystallisirten Masse eintrocknet. Ich schlage vor, diese Säure einstweilen Benzoëschwefelsäure zu nennen, da die complicirte Zusammensetzung nur einen Namen zulässt, welcher auf die Zusammensetzung hindeutet, ohne sie vollständig anzugeben.

Die Säure kann man in zwei Verhältnissen mit den Basen vereinigen; die neutral reagirende Verbindung mit der Baryterde erhält man, wenn man die beschriebene Verbindung mit kohlenaurer Baryterde sättigt. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich; wenn man die concentrirte Auflösung derselben an der Luft verdampfen lässt, erhält man sie in Krystallen, deren Form schwer zu bestimmen ist, und die an der Luft sich nicht verändern.

1,480 Grm. dieses Salzes, welches bei  $150^{\circ}$  getrocknet war, und stärker erwärmt kein Wasser mehr abgab, gab, mit Schwefelsäure gefällt, 0,985 schwefelsaure Baryterde, worin 0,6465 Baryterde enthalten sind; darnach besteht das Salz in 100 Theilen aus:

56,32 Säure  
43,68 Baryterde.

[518] Dieses Salz enthält folglich bei derselben Menge Säure doppelt soviel Basis als das sauer reagirende; es besteht, nach diesem Verhalten berechnet, in 100 Theilen aus:

55,90 Benzoëschwefelsäure  
44,10 Baryterde.

Alle Basen, welche ich bisher untersuchte, bilden mit dieser Säure zwei Reihen von Salzen; die eine erhält man, wenn man das neutral reagirende, die andere, wenn man das sauer reagirende Barytsalz mit einem löslichen schwefelsauren Salz sättigt. Die Verbindungen der Kalkerde, der Strontianerde und des Bleioxyds habe ich durch directe Verbindung der Basis mit der reinen Säure dargestellt. Die Verbindungen der Säure, welche dem sauer reagirenden Barytsalze entsprechen, mit dem Kali, Natron, dem Eisenoxydul, Kobaltoxyd, dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd, der Magnesia und mit

anderen Basen mehr erhält man in schönen Krystallen. Das Kalisalz verwittert; das neutral reagirende Kalisalz zerfliesst in feuchter Luft, in trockner erhält man es in schönen Krystallen.

Die Verwandtschaft der Benzoëschwefelsäure zu den Basen ist so gross, dass sie salpetersaure Baryterde und das Chlorbarium zerlegt, indem sich benzoëschwefelsaure Baryterde bildet und Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden werden.

#### Allgemeine Betrachtungen über diese Säuren.

Die Benzoësäure und Benzinschwefelsäure bieten das erste Beispiel einer analogen Zusammensetzung zwischen einer organischen Säure und einer Säure, deren saure Eigenschaften man unbezweifelt einer unorganischen Substanz der Schwefelsäure zuschreiben muss, dar. Bei der Abfassung meines Lehrbuchs schien es mir möglich, dass man die complicirte Zusammensetzung einer grossen Anzahl organischer Verbindungen, besonders vieler Säuren auf eine einfache zurückführen könne, wenn man nachzuweisen im Stande ist, dass auf ähnliche Weise, wie Wasserstoffsäuren, z. B. die Fluorwasserstoffsäure Fluorkiesel, Fluorbor und andere Fluormetalle, oder die Cyanwasserstoffsäure Cyanmetalle, wie in vielen Fällen einige andere Säuren das Wasser, in anderen Fällen ein Salz in ihren Verbindungen mit sich nehmen, gewöhnliche Säuren Substanzen in ihren Verbindungen mit sich nehmen, von denen man sie mehr oder weniger schwer trennen kann, und welche auf ihre [519] Sättigungscapacität keinen Einfluss haben; sowie die Sättigungscapacität der Fluorwasserstoffsäure dieselbe ist, ob Fluorkiesel mit verbunden ist oder nicht; und sowie die Schwefelsäure ebensoviel Basis sättigt, wenn sie frei ist oder mit schwefelsaurem Kali zu saurem schwefelsaurem Kali verbunden. Darnach würde nun die Benzinschwefelsäure aus Schwefelsäure und Sulfobenzid bestehen, und die Benzoësäure aus Kohlensäure und Carbobenzyd, die Benzoëschwefelsäure aus Schwefelsäure und einer Verbindung von Schwefelsäure mit Benzoësäure und es wäre die Frage, ob nicht auch für andere ähnlich zusammengesetzte Säuren eine solche Art der Zusammensetzung anzunehmen war; für die Aetheroxalsäure, welche nach einer Untersuchung, welche ich damit angestellt habe, aus Oxaläther und Oxalsäure besteht, scheint dieses

unbestreitbar. Für die Schwefelweinsäure ist eine Verbindung von Schwefelsäure und Aether noch nicht entdeckt worden; da die Mittel, welche man zum Entwässern der weinschwefelsauren Salze anwendet, keine vollkommene Sicherheit geben, dass alles chemisch gebundene Wasser ausgetrieben sei, so habe ich mehrere schwefelweinsäure Salze in dieser Hinsicht untersucht; jedoch darunter keins gefunden, welches eine höhere Temperatur als das Kalisalz, wie dieses auch wohl andere schon gefunden haben, erträgt; ich habe es in einem Bade von einer Kochsalzauflösung, welche bei  $109^{\circ}$  kocht, einem Strom trockner Luft ausgesetzt, ohne dass es zersetzt wurde; ein Bad von einer höheren Temperatur darf man nicht anwenden. 2,78 Grm. dieses getrockneten Salzes wurden mit concentrirter Salzsäure übergossen, wodurch die Schwefelweinsäure zersetzt wird, so dass nach dem Eindampfen saures schwefelsaures Kali zurückbleibt, welches man mit weniger Gefahr vor dem Vorspritzen zersetzen kann, als das weinschwefelsäure; nach dem Glühen bleiben 1,4721 neutral reagirendes schwefelsaures Kali zurück. In 100 Theilen ist darnach 52,85 Proc. schwefelsaures Kali enthalten, wiederholte Versuche gaben dasselbe Resultat, welches schon *Hennel* und besonders *Marchand* erhalten haben\*). Das von [520] *Serullas* untersuchte schwere Weinöl ( $4\text{ C } 9\text{ H } \frac{1}{2}\text{ O} + \text{S } 3\text{ O}$ ) scheint demnach nicht in der Weinschwefelsäure enthalten zu sein. Vollkommen zufriedenstellend sind jedoch die Resultate von Untersuchungen, bei welchen die Substanzen getrocknet werden, bei einer Temperatur von ungefähr  $100^{\circ}$ , nicht, denn nicht allein viele unorganische Verbindungen, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul verlieren die letzte Proportion chemisch gebundenes Wasser erst bei einer sehr

---

\*) Bei einer Untersuchung über die Aetherbildung erhielt ich bei der Destillation von Kalkerde mit schwefelweinsäurem Kali nur Alkohol, worin etwas Weinöl aufgelöst war (Lehrbuch I. 105); die Zusammensetzung des neutralen weinschwefelsauren Kali machte die Wiederholung dieses Versuchs nothwendig. Ich habe ihn daher mit sehr grosser Menge wiederholt und stets Alkohol und schweres Weinöl erhalten; zuweilen auch etwas, aber nur wenig Aether, dessen Bildung unstreitig von einer unvollkommenen Mengung des weinschwefelsauren Salzes mit der Kalkerde herrührte. In Contact mit einer überschüssigen Basis zerfällt daher die weinschwefelsäure Säure in Alkohol und Weinöl; je mehr Wasser bei dem Gemenge zurückbleibt, um so geringer ist die Quantität des schweren Weinöls.

hohen Temperatur\*), sondern auch organische Verbindungen verlieren die letztere Wassermenge erst jenseits  $120^{\circ}$ .

Bei der Naphthalinschwefelsäure ist gleichfalls noch eine Verbindung von Naphthalin und Schwefelsäure ( $20\text{ C } 16\text{ H } +\text{ S } 3\text{ O}$ ), welche, mit Schwefelsäure verbunden, diese Säure giebt, aufzusuchen.

Selten tritt der Fall bei diesen Säuren ein, dass sie wie die Indigblauschwefelsäure eine Substanz, worin die Elemente der Säure nicht vorkommen, enthalten.

Auf ähnliche Weise, wie ich hier an sich die Benzoësäure zusammengesetzt vorstellen kann, findet dieses bei vielen anderen organischen Säuren statt, z. B. bei den Säuren vom Verseifungsprocess. Zieht man von der Margarinsäure ( $34\text{ C } 67\text{ H } 4\text{ O}$ ) den Sauerstoff als mit Kohlensäure verbunden ab, so bleibt  $32\text{ C } 67\text{ H}$ , also ein Kohlenwasserstoff übrig, welcher auf 1 Maass Kohlenstoff so genau 2 Maass Wasserstoffgas enthält, dass die Abweichung einem Fehler in der Untersuchung zugeschrieben werden kann; verbindet man diese Säure mit Basen, so giebt sie 1 Atom Wasser ab, destillirt man diese Säure mit Kalkerde, welche man nicht im Ueberschuss [521] anwenden darf, so erhält man, indem Kohlensäure  $\text{C } 2\text{ O}$  bei der Basis zurückbleibt, eine Verbindung, welche von dem Entdecker derselben *Bussy Margaron* genannt wurde und sich zur Margarinsäure wie das Carbo-benzid zur Benzoësäure und das Sulfo-benzid zur Benzinschwefelsäure verhält. Destillirt man sie mit einem Ueberschuss von Basis, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, welcher, da er bei der hohen Temperatur, die man zur Zersetzung anwenden muss, theilweise zersetzt wird, schwer von den durch diese Zersetzung entstandenen anderen Kohlenwasserstoffverbindungen zu trennen ist. Die Stearinsäure giebt auf

---

\*) Lehrbuch der Chemie, Bd. I, S. 471. Die dort angeführten Versuche sind in mehreren Abhandlungen, welche ich vor einigen Jahren in der Königl. Akademie gelesen habe und nächstens gedruckt werden sollen, weitläufiger angeführt; sie wurden gelegentlich bei der genauen Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers der schwefelsauren Salze angestellt, nach welchen die gewöhnlichen Krystalle des schwefelsauren Eisenoxydul und Kobaltoxyd, deren Form ein rhombisches Prisma ist, 7 Proportionen Wasser, so wie *Berzelius* es gefunden hat, enthalten, und im schwefelsauren und selensauren Manganoxydul und Kupferoxyd, deren Krystallform ein schiefes rhombisches Prisma ist und welche alle vier isomorph sind, 5 Proportionen Wasser enthalten sind.

ähnliche Weise behandelt ganz ähnliche Producte. Bei der Margarinsäure ist man übrigens noch mehr begünstigt, wie bei der Untersuchung anderer Säuren, welche zu dieser Klasse gehören mögen, weil der Kohlenwasserstoff, welchen sie enthalten, noch leichter zersetzbar ist. Da nun aus der sehr complicirten Zusammensetzung der Benzoëschwefelsäure folgt, dass eine Säure aus einer Verbindung eines Kohlenwasserstoffs und zwei verschiedenen Säuren, dem Benzin nämlich, der Kohlensäure und Schwefelsäure bestehen kann, auf die man sicher nicht durch eine Elementar-Analyse geführt worden wäre, so ist es im Allgemeinen noch zu früh, aus dem Verhältniss der Elemente auf die Art, wie man sie sich verbunden denken kann, Schlüsse zu machen. Ich wage es deswegen nicht, irgend eine Hypothese über die Art anzuführen, wie man sich die Zusammensetzung einer Säure, welche den Benzinverbindungen nahe steht, vorstellen kann, der Urinsäure (Hippursäure  $18\text{ C } 18\text{ H } 2\text{ N } 6\text{ O}$ ) nämlich, an deren Zusammensetzung, obgleich sie sehr complicirt ist, man um so weniger zweifeln darf, da zu gleicher Zeit drei Chemiker, welche gewiss mit dem Bestreben, ein einfacheres Resultat aufzufinden, sie untersucht haben, genau dieselbe Zusammensetzung erhalten haben.

Bei diesen Säuren beobachtet man ausser der Art der Zusammensetzung noch in Bezug auf die Verwandtschaft, womit die Verbindungen vereinigt sind, eine Eigenschaft, welche ich im Beginn dieser Abhandlung angeführt habe, dass nämlich die Verbindungen, woraus diese Säuren bestehen, inniger mit einander vereinigt sind, als die gewöhnlichen Verbindungen derselben. Obgleich die Benzoëschwefelsäure aus Schwefelsäure und Benzoësäure besteht, oder aus einer Verbindung von schwefelsaurer Benzoësäure mit Schwefelsäure, so zersetzt dennoch die stärkste der Basen, das Kali, in grösstem Ueberschuss angewendet diese Säure nicht; es wird kein [522] schwefelsaures und benzoësaures Kali gebildet. Ebenso wird die Weinschwefelsäure, wenn man zu ihrer Auflösung Kali in grossem Ueberschuss hinzusetzt, von Kali nicht zerlegt; womit auch die Schwefelsäure damit verbunden sein mag, ob mit Aether oder Alkohol, oder mit ölbildendem Gase, so beweist dieser Versuch, dass diese Verbindung inniger ist, wie die gewöhnlichen Verbindungen der Schwefelsäure.

Auch die Art, wie diese chemische Verbindung sich bildet, spricht dafür; obgleich die Verbindung so innig ist,

dass Kali sie nicht zersetzt, so entsteht sie nicht, wenn man sehr diluirten Alkohol oder eine wässrige Aetherauflösung mit Schwefelsäure zusammen bringt, obgleich die Körper, welche man verbinden will, sich gegenseitig auflösen. Auffallender noch spricht für eine besondere Art inniger Verbindung die Zersetzung, welche die Weinschwefelsäure erleidet; was man durch Kali nicht hervorbringen kann, bewirkt eine Temperatur von  $100^{\circ}$ ; und wenn man die trockne Verbindung bei derselben Temperatur mit Schwefelsäure erhitzt, so erhält man Aether, mit Kalkerde dagegen Alkohol und Weinöl oder mit Kalkerdehydrat nur Alkohol. Sieht man sich veranlasst, die Weinschwefelsäure als eine innige Verbindung der darin enthaltenen Substanzen anzusehen, so ist kein Grund vorhanden, die Zuckerarten, das Amylon u. s. w. nicht auch als ähnliche innigere Verbindungen anzusehen, in denen Kohlensäure die Säure ist. Erhitzt man diese Verbindungen mit einem Ueberschuss von Baryterde, so findet erst bei einer hohen Temperatur eine Einwirkung statt, und diese ist so heftig, dass das Gemenge ins Glühen geräth, und die mit der Kohlensäure verbundene Substanz nicht mehr unzersetzt abgeschieden werden kann. Die Zersetzung, die man durch die stärkste der Basen nicht hervorbringen kann, wird durch eine anscheinend indifferente Substanz hervorgebracht, durch das Ferment.

Diese Gründe scheinen mir für die in meinem Lehrbuch aufgestellte Ansicht zu sprechen, dass die Aetherbildung nämlich dem Gährungsprocess analog zu betrachten und die Schwefelsäure als eine Contactsubstanz anzusehen ist, in ihrer Wirkung dem Ferment ähnlich, oder den Substanzen, welche das oxydirte Wasser zersetzen; ich wage es auch jetzt noch nicht, auf eine weitere Erklärung über die Natur dieser Zersetzungsart mich einzulassen, welche nach unsern jetzigen Kenntnissen nur von galvanischen Erscheinungen hergeleitet werden können. Schwierig ist es, über die Art [523] zu entscheiden, wie man sich die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure, welche, da sie sich noch bildet, wenn 100 Theile Schwefelsäure mit 40 Theilen Wasser verdünnt werden, bei der Aetherbildung wahrscheinlich eine Rolle spielt, vorzustellen hat; es wäre möglich, dass sich in dieser Säure und ihren Salzen die Schwefelsäure zum Alkohol wie die Benzoëschwefelsäure zum Benzin verhielte; so dass nicht Aether als solcher in der Verbindung enthalten ist, in welcher Meinung man

durch die Existenz der Aetherschwefelsäure bestärkt wird; auch ist in einem Maass Aethergas, wenn man sich des Ausdrucks bedienen will, welchen ich in der vorhergehenden Abhandlung (S. 427) gebraucht habe, das ölbildende Gas bis auf ein Viertel seines Volumens, in einem Maass Alkoholgas nur bis auf die Hälfte verdichtet, woraus folgen würde, dass im Aether das Wassergas enger mit dem Kohlenwasserstoffgas, als im Alkohol verbunden ist.

#### Chlorbenzin<sup>22)</sup>.

Am bequemsten erhält man das Chlorbenzin, wenn man in eine grosse Flasche Benzin giesst, und während die Sonne darauf scheint, Chlor hineinleitet; das Chlor wird sogleich unter Wärmeentwicklung und Bildung von weissen Dämpfen absorbirt, nach einiger Zeit sondert sich Chlorbenzin, welches in Benzin löslich ist, aus dem Benzin in Krystallen aus, und wenn man die Operation länger fortsetzt, wird alles Benzin in Chlorbenzin umgeändert. In Wasser ist das Chlorbenzin unlöslich, in Alkohol wenig und etwas mehr in Aether löslich; lässt man die concentrirte Auflösung des Benzins in Aether an der Luft stehen, so sondert sich das Chlorbenzin in bestimmbarern Krystallen aus; bis  $132^{\circ}$  erwärmt schmilzt es; lässt man die flüssige Masse erkalten, so sinkt die Temperatur bis unter  $125^{\circ}$ , bis sie anfängt fest zu werden; beim Erstarren steigt sie wieder bis  $132^{\circ}$ , bis  $288^{\circ}$  erhitzt destillirt ein Theil davon unverändert über, ein Theil zersetzt sich in Chlorwasserstoffsäure und Chlorbenzid. Kochpunkt und Schmelzpunkt sind dieser Zersetzung wegen nicht sehr genau anzugeben, da das Chlorbenzin im Chlorbenzid sehr leicht löslich ist und das Chlorbenzid bei  $210^{\circ}$  kocht. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Chlorbenzins wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt, und da in der Verbindung nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor enthalten war, das was fehlte als Chlor in Rechnung gebracht.

[524] 1,241 Grm. Chlorbenzin gab 1,1185 Grm. Kohlen- säure, worin 0,3095 Grm. Kohlenstoff, und 0,2265 Grm. Wasser, worin 0,251 Grm. Wasserstoff enthalten sind; darnach sind in 100 Theilen Chlorbenzin 24,95 Th. Kohlenstoff und 2,02 Th. Wasserstoff und 73,03 Th. Chlor enthalten.

Besteht das Chlorbenzin aus gleichen Maassen Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor, oder aus einem Maass Benzingas<sup>23)</sup> und 3 Maass Chlor, so enthält es in 100 Theilen:

25,14 Kohlenstoff  
2,06 Wasserstoff  
72,80 Chlor.

Da bei der Einwirkung des Chlor auf das Benzin sich stets etwas Chlorwasserstoffsäure bildet, so vermuthete ich anfangs, dass sich auch bei der Verbindung des Chlor und Benzin ein Theil Wasserstoff und Chlor möchten ausgeschieden haben; ich habe die Analyse dieser Verbindungen daher mehrere Male wiederholt, um besonders den Wasserstoffgehalt genau zu ermitteln; in einer Analyse gab mir 1,3275 Grm. Chlorbenzin 0,2456 Grm. Wasser, worin 0,027337 Grm. Wasserstoff, in einer anderen 0,5245 Grm. Chlorbenzin 0,099 Grm. Wasser, worin 0,01098 Grm. Wasserstoff enthalten sind; nach der ersten ist also 2,06 Procent, nach der zweiten 2,09 Procent Wasserstoff im Chlorbenzin enthalten. Die Bildung der Chlorwasserstoffsäure rührt daher unstreitig von der Bildung von etwas Chlorbenzid her, welche bei der Temperatur, welche bei der Verbindung des Benzins und Chlor entsteht, stattfindet und welches man von dem gebildeten Benzin durch ein wenig Aether, worin es sehr löslich ist, leicht trennen kann. Mit dem Resultat dieser Analyse stimmt eine Analyse von *Peligot* überein.

#### Das Chlorbenzid<sup>24)</sup>.

Das Chlorbenzid erhält man in geringer Menge bei der Bildung des Chlorbenzins, in grösserer Menge bei der Destillation desselben; wenn man Chlorbenzin in einem hohen Kolben so erhitzt, dass das verflüchtigte Chlorbenzin sich im oberen Theile des Kolbens condensirt und wieder zurückfliesst, so kann man unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure Chlorbenzin fast ganz in Chlorbenzid zersetzen. Sehr leicht erhält man es jedoch, wenn man Chlorbenzin mit einem Ueberschuss von Baryhydrat oder Kalkerde mengt und der Destillation unterwirft; es bildet sich Wasser, ein [525] Chlormetall und Chlorbenzid geht über; mit Baryterde oder Kalkerde destillirt zersetzt sich das Chlorbenzid nicht weiter.

Das Chlorbenzid ist eine ölartige farblose Flüssigkeit von 1,457 specifischem Gewicht bei 7°; in Wasser ist sie unlöslich, von Alkohol, Aether, Benzin u. s. w. wird sie sehr leicht aufgelöst, von Säuren und Alkalien wird sie nicht verändert, ebenso wenig vom Brom und Chlor. Sie kocht bei 210°.

32 E. Mitscherlich, Das Benzin und die Verbindungen desselben.

0,3635 Grm. Chlorbenzid gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,52425 Grm. Kohlensäure, worin 0,1451 Grm. Kohlenstoff, und 0,0525 Grm. Wasser, worin 0,00582 Grm. Wasserstoff enthalten ist; darnach sind in 100 Theilen Chlorbenzid, da es nur aus Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Chlor besteht, enthalten:

39,91 Kohlenstoff  
1,62 Wasserstoff  
58,47 Chlor.

Da das Chlorbenzin mit Barythydrat erhitzt sich vollständig in Chlorbenzid, Wasser und Chlorbarium zersetzt und keine andere Producte dabei entstehen, so wurde das Chlorbarium mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, um die Chlormenge zu bestimmen. 2,0635 Grm. Chlorbenzin gab 3,0255 Grm. Chlorsilber, worin 0,7464 Grm. Chlor enthalten ist; in 2,0635 Chlorbenzin sind aber, da das Chlorbenzid 72,80 Procent Chlor enthält, 1,502 Grm. Chlor enthalten, demnach ist genau die Hälfte des Chlors und Wasserstoffs bei der Destillation mit Barythydrat aus dem Chlorbenzin ausgeschieden worden.

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts des Chlorbenzidgases wurde das Rohr nicht zugeschmolzen, weil bei der hohen Temperatur, welche man dazu anwenden muss, das Chlorbenzid sich zersetzt und die Chlorwasserstoffsäure das Glas so stark angreift, dass es nicht mit Sicherheit zugeschmolzen werden kann. Es wurde daher die Substanz in grossem Ueberschuss angewendet, um die etwa zurückgebliebene Luft vernachlässigen zu können; die Bestimmung des specifischen Gewichts des Gases konnte daher nur ein annäherndes Resultat geben.

Rohr mit Luft bei 765<sup>mm</sup> corr. B. und 13° T. 38,927 Grm.  
Rohr mit Luft und der Substanz . . . . 39,297 Grm.  
[526] Das Rohr mit Wasser von 12° gefüllt . 122,2 Grm.  
Höchste Temperatur, wie das Metallbad abgelassen wurde . . . . . 256°  
Specifisches Gewicht des Chlorbenzidgases = 6,37.

In 100 Theilen besteht das Chlorbenzin daher aus:

40,18 Kohlenstoff  
1,64 Wasserstoff  
58,18 Chlor

und

1 Maass Chlorbenzid	6,2946	ist	
	3 Maass Kohlenstoffgas	=	2,5314
= $1\frac{1}{2}$	» Wasserstoffgas	=	0,1032
$1\frac{1}{2}$	» Chlorgas	=	3,66.

#### Brombenzin und Brombenzid<sup>25)</sup>.

Brom verhält sich ganz so wie Chlor gegen Benzin; bei der gewöhnlichen Temperatur und ohne Einwirkung der Sonne löst es sich in Benzin auf und kann grösstentheils durch Destillation unverändert wieder abgeschieden werden; wenn das Sonnenlicht darauf einwirkt, so bildet sich gleichfalls allmählich eine feste Verbindung, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, jedoch weit weniger als Chlorbenzin. Erhitzt zerlegt sich diese Verbindung theilweise, indem eine flüssige Verbindung, Bromwasserstoffsäure, welche gleichfalls theilweise zersetzt wird, wobei sich Brom bildet, und Wasserstoff entsteht. Mit Kalkerde oder Barythydrat erhält man dieselbe flüssige Verbindung, welche sich durch einen sehr intensiven Geruch auszeichnet. Mit Kalkerde destillirt verändert sich dieser Körper nicht weiter.

#### Anmerkung.

Den 6. Februar 1834 wurde von dieser Abhandlung der Theil, welcher vom Benzin und der Benzinschwefelsäure und Benzoëssäure, den 17. März 1834 der Theil, welcher vom Sulfobenzid und Nitrobenzid, und den 19. März 1835 der Theil, welcher von der Benzoëschwefelsäure, dem Chlorbenzin und Chlorbenzid handelt, vorgelesen; in *Poggendorff's* Annalen und in meinem Lehrbuch der Chemie sind schon früher, da diese Abhandlung nicht sogleich vollständig gedruckt werden konnte, die wichtigsten darin enthaltenen That- sachen, so wie ich sie zu verschiedenen Zeiten beobachtet habe, angeführt worden.