

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 Benzoësäure¹⁸⁾, 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.

Benzinschwefelsäure¹⁹⁾.

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 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, 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° erhitzen können, ohne dass die Auflösung desselben in Wasser durch Barytsalze getrübt wurde. Bis 170° erwärmt, verliert es alles Wasser. Zur Untersuchung habe ich benzinschwefelsaures Kupferoxyd angewandt, welches eine Viertelstunde bei einer Temperatur von 180° 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