

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° 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° , 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° .

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° ; 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.

Chlorbenzin²²⁾.

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 absorbiert, 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° erwärmt schmilzt es; lässt man die flüssige Masse erkalten, so sinkt die Temperatur bis unter 125° , bis sie anfängt fest zu werden; beim Erstarren steigt sie wieder bis 132° , bis 288° 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° 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 Benzingas²³⁾ und 3 Maass Chlor, so enthält es in 100 Theilen: