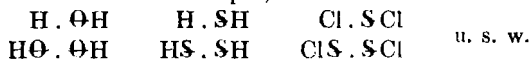


aber so vollständig, dass man vom Verhalten dieses Körpers sicher auf dasjenige des Wassers schliessen kann.

Aus der Formel des Wassers und Schwefelwasserstoffs folgen ganz einfach die Formeln vieler Körper, z. B.



Dagegen darf man nicht unbedingt die Formeln der Säurehydrate und der in Wasser unlöslichen basischen Hydrate als analog denjenigen der löslichen alkalischen Hydrate betrachten. Aus dem eben mitgetheilten Resultate meiner Untersuchung über die Neutralisation der Säuren lassen sich Schlüsse in dieser Beziehung machen, wie ich später zeigen werde.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Februar 1870.

58. V. Merz und W. Weith: Ueber Entstehungsverhältnisse der Monosulfosäuren des Naphtalins.

(Eingegangen am 2. März.)

Naphtalin und Schwefelsäure geben, wie bekannt, 2 isomere als „ α und β Verbindung“ unterschiedene Monosulfosäuren. Die β Säure soll, wenigstens nach vorliegenden Angaben, stets untergeordnet entstehen.

Veranlasst durch eine Untersuchung, wobei grössere Mengen auch der β Verbindung erwünscht waren, haben wir nach einer ergebnigeren Darstellungsmethode dieser Säure gesucht. Als resp. Anhaltepunkt konnte die verschiedene Beständigkeit der isomeren Säuren und ihrer Salze nicht übersehen werden. Verkohlen ja doch die meisten Salze der α Sulfosäure nur wenig über 200° , die Säure selbst zerfällt theilweise schon beim Bromiren in Naphtalin (resp. gebromte Naphtaline) und Schwefelsäure, wenn man sie in salzsaurer Lösung auf 200° erhitzt — während die β Säure unter all den Umständen nahezu intact bleibt oder glatte Reactionen liefert. Hieraus lässt sich schliessen, dass die β Verbindung vorzüglich bei hoher Temperatur entstehen wird, also da, wo sie noch fast keine, die α Verbindung eine schon bedeutende Zersetzungstendenz zeigt. Der Versuch brachte die Bestätigung.

Wir haben Naphtalin und Schwefelsäure — Verhältniss 10:9 — vorerst drei Stunden auf 100° , dann die eine Hälfte noch vier Stunden auf $160-170^{\circ}$ erhitzt. Was an Naphtalin unverändert war, wurde durch Eingiessen in heisses Wasser u. s. w. abgeschieden, worauf man die Sulfosäuren nach bekannter Methode als Bleisalze trennte. Hierbei lieferte die stark erhitzte Parthie (Naphtalin abgezogen) 75 und 25 pCt. β Blei-Salz und Mutterlaugenrückstände, die andere Hälfte 20 und 80 pCt β Verbindung und Rückstände resp. α Salz. An

Naphtalin wurden im ersten Fall 15, im zweiten 25 pCt zurückerhalten. — Weitere Versuche gaben approximativ gleiche Resultate.

Das β Sulfonaphtalat wird aus der stark erhitzten, an β Säure so reichen Mischung ohne Mühe rein erhalten. Schon die erste Krystallisation, gehörig abgewaschen, hatte alle Eigenschaften und den Metallgehalt der reinen β Blei-Verbindung. Gef. 33,29, ber. 33,38 pCt. Blei. — Wo die α Sulfosäure überwiegt, lässt das Bleisalzverfahren auch bei grossen Mengen wenig zu wünschen übrig, hier, wo die β Säure vorherrscht, wird es jedoch schleppend. Namentlich und zwar mehr als die geringe Löslichkeit, stört das Zählösliche der β Blei-Verbindung, welche auch von siedendem Wasser nur sehr langsam gelöst wird. Besser eignet sich das Calciumsalz, in welcher Form Hr. H. Mühlhäuser und der Eine von uns die β Sulfosäure schon früher von der α Säure getrennt hatte.

Wird eine anhaltend und stark erhitzte Mischung von Naphtalin und Schwefelsäure in Wasser aufgeköcht und mit Kalkbrei, schliesslich mit Kreide abgestumpft, dann colirt, so krystallisirt beim Erkalten in Blättchen viel β Calcium-Sulfonaphtalat — selbst bei ziemlich starker Verdünnung. Die concentrirte Mutterlauge giebt wiederum fast reine β Verbindung und nur die letzten Laugen secerniren ausserdem Disulfonaphtalat, α Salz und schmierige Beimengungen.

Ein grösserer Versuch — 500 Grm. Naphtalin auf 400 Grm. Schwefelsäure und achtstündiges Erhitzen auf 160° — gab, abgesehen von 30 pCt. unverändertem Naphtalin, gegen 80 pCt. der theoretischen β Salzmenge. Zur Controle haben wir in drei successiven Fractionen, welche durch Umkrystallisiren gypsfrei und schön blätterig erhalten wurden, den Mangel an Wasser constatirt (β Calcium-Salz ist anhydrisch, α Salz enthält über 7 pCt. Wasser) und den Calciumgehalt ermittelt. Gef. 8,71 8,91 8,85, ber. 8,81 pCt. Calcium.

Es ist wohl klar, dass α Naphtalinsulfosäure am besten dargestellt wird, resp. am ausschliesslichsten entsteht, wenn man bei deren Bereitung möglichst wenig hoch erhitzt — etwa auf 80° , wo das Naphtalin schmilzt.

Die Thatsache, dass Naphtalin und Schwefelsäure zunächst überwiegend α Säure, dann, wenn stärker erhitzt, vorzüglich β Säure liefern, involviret a priori eine Metamorphose der α Säure. Zuzüglich haben wir α Blei-Sulfonaphtalat und mässig überschüssige concentrirte Schwefelsäure stärker erhitzt und aus der Reactionsmasse als Bleisalz reichliche Mengen von β Säure isolirt. Gehalt der verglimmenden schwer löslichen Verbindung an Blei 33,35 pCt. ber. s. o.

Der Uebergang in Säure ist von Concentrationsverhältnissen der Schwefelsäure nicht abhängig. So gab α Sulfosäure in verdünnter Schwefelsäure auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° nur wenig β Säure, daneben war Naphtalin entstanden. C. p. in wässriger Lö-

sung zerfällt die α Sulfosäure fast glatt auf in Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure.

Die geschilderten Verhältnisse zeigen, dass die Vertretbarkeit der einzelnen Atome Wasserstoff im Naphtalin nach Umständen wechselt, welchem Wechsel das Entstehen und die Metamorphose der isomeren Sulfosäuren correspondirt. — Werden übrigens Blei- α Sulfonaphtalat und concentrirte Schwefelsäure erhitzt, so entweicht auch bei überschüssiger Säure ganz merklich Naphtalin. Hiernach entsteht die β Sulfosäure wohl so, dass α Säure, natürlich unter Betheiligung von Wasser, zunächst in Naphtalin und Schwefelsäure zerfällt; die Reactionproducte liefern unter obwaltenden Umständen, halb regressiv, Wasser und β Sulfosäure. Einiges Naphtalin entweicht als solches. — Das Wasser erscheint hier als Träger der Reaction wie beim Aetherprozess die Schwefelsäure, geringe Mengen werden, wenigstens in theoria, jener Metamorphose genügen.

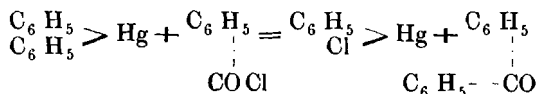
β Blei-Salz und concentrirte Schwefelsäure liefern, wenn erhitzt, nur Spuren von Naphtalin — immerhin ein Zeichen, dass wenngleich langsam, Zersetzungen und Rückbildungen auch hier erfolgen.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, 27. Februar 1870.

59. Robert Otto: Ueber Darstellung von Acetonen aus Quecksilberdiphenyl.

(Eingegangen am 4. März.)

Erhitzt man im geschlossenen Rohre 1 Mol. Quecksilberdiphenyl mit 1 Mol. Chlorbenzoyl auf 180° , so zersetzt sich dasselbe nach der Gleichung:



in Quecksilbermonophenylchlorür und Benzophenon. Lässt man auf 1 Mol. Quecksilbermonophenylchlorür noch 1 Mol. Chlorbenzoyl einwirken, indem man im geschlossenen Rohre bis auf 240° erhitzt, oder nimmt man von vorneherein auf 1 Mol. Quecksilberdiphenyl 2 Mol. Chlorbenzoyl, so zerfällt dasselbe weiterhin in Quecksilberchlorid und Benzophenon:

