Beiträge zur Kenntniss der phenylschwefeligen und der Phenylschwefelsäure.

Von **August Freund.**

(Vorgelegt in der Sitzung vom 6. Juni 1861.)

Vor einiger Zeit mit der Untersuchung des galizischen Steinöls beschäftigt[1]), hatte ich durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf dasselbe krystallisirbare, schwefelhaltige Säuren erhalten, und aus letzteren in Wasser lösliche Barytsalze dargestellt, deren Zusammensetzung es wahrscheinlich machte, dass diese der betreffenden Gruppe von Körpern der Phenylreihe angehören.

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, sah ich mich genöthigt vorerst die Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylwasserstoff und Phenylalkohol einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, da die bekannten Angaben meinen Zwecken nicht genügten.

Als einen kleinen Beitrag zur Kenntniss dieser Verbindungen erlaube ich mir die Resultate dieser Untersuchung gesondert zu veröffentlichen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylwasserstoff.

Reiner Phenylwasserstoff (durch Destillation von Benzoësäure mit Kalk erhalten) bei 82° C. siedend und bei + 3° C. vollkommen erstarrend, wurde anfänglich mit dem gleichen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche zusammengebracht und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln mit letzterer in Berührung gelassen.

Nach einigen Tagen hatte sich ein Theil des Phenylwasserstoffs gelöst. Als sich die Menge des letzteren nur noch wenig ver-

[1]) Annalen d. Chem. und Pharm. Bd. CXV, S. 19.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

minderte, und die Schwefelsäure dünnflüssiger geworden, wurde der Phenylwasserstoff abgehoben und mit frischen Mengen Schwefelsäure zusammengebracht. Damit wurde so lange fortgefahren, bis die ganze angewandte Quantität des Phenylwasserstoffs in Lösung gegangen war[1]). Dabei wurde weder Gasentwickelung noch das Auftreten von schwefeliger Säure bemerkt. Das stark saure (und theilweise noch unveränderte Schwefelsäure enthaltende) schwach gelb gefärbte Product der wechselseitigen Einwirkung beider Substanzen löste sich beim Verdünnen mit Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit.

Phenylschwefeligsaueres Baryum.

Die auf angeführte Weise erhaltene, mit einer hinlänglichen Menge von Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde mit reinem kohlensauerem Baryt neutralisirt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand, neuerdings in Wasser gelöst, vom ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt und bis zu einer gewissen Concentration verdunstet, gab beim Erkalten ein in schönen weissen, durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen oder tafelförmigen Krystallen anschiessendes Salz. Die überstehende Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen bis auf den letzten Tropfen dasselbe Salz in vollkommen reinem Zustande, so dass ein Umkrystallisiren unnöthig war.

Die so erhaltenen Krystalle sind in Alkohol nur wenig löslich und zwar um so weniger, je stärker derselbe ist. An der Luft verwittern sie nicht, wohl aber im Exsiccator über Schwefelsäure, wo sie schon nach kurzer Zeit undurchsichtig werden und nach und nach alles Krystallwasser verlieren. Für die Analysen I — IV wurde im Exsiccator getrocknetes, für V und VI lufttrockenes Salz verwendet[2]).

---

[1]) Die Angabe Mitscherlich's, Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 284, dass es ihm nicht gelungen sei, Phenylwasserstoff mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure zu verbinden, dürfte wahrscheinlich darin ihren Grund haben, dass die angewandte Schwefelsäure nicht hinlänglich concentrirt war.

[2]) Gerhardt (in seinem *Traité de Chimie org.*) sagt: dass Phenylwasserstoff in concentrirter Schwefelsäure sich auflöst und beim Erwärmen phenylschwefelige Säure bildet. Wie jedoch aus Obigem ersichtlich, bedarf es hierzu des Erwärmens nicht.

I. 0·5510 Grm. gaben mit Schwefelsäure geglüht 0·2840 Grm. schwefelsaueren Baryt.

II. 0·7060 Grm. gaben durch Ausfällen mit Schwefelsäure 0·3622 Grm. schwefelsaueren Baryt.

III. 0·5202 Grm. gaben 0·6099 Grm. Kohlensäure und 0·108 Grm. Wasser [1]).

IV. 0·5300 Grm. gaben 0·6207 Grm. Kohlensäure und 0·1130 Grm. Wasser.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_6H_5BaSO_3$		I.	II.	III.	IV.
C	31·93	—	—	31·97	31·94
H	2·22	—	—	2·31	2·37
Ba	30·38	30·31	30·17	—	—

V. 1·1389 Grm. verloren auf 100° C. erhitzt 0·0437 Grm., entsprechend 3·837 Procenten Wasser.

VI. 0·2963 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0·1476 Grm. schwefelsaueren Baryt, entsprechend 29·29 Procenten Baryum.

Das Salz enthält demnach im lufttrockenen Zustande ein Molecül Wasser auf zwei Molecüle wasserfreien phenylschwefeligsauren Baryt, indem die Formel: $2\,(C_6H_5BaSO_3) + H_2O$ verlangt: 3·838 Procente Wasser und 29·20 Procente Baryum, welche Zahlen mit den gefundenen gut übereinstimmen.

Phenylschwefeligsaures Kupfer.

Dieses Salz wurde durch Zerlegung einer Lösung des Barytsalzes mit einer Lösung von reinem Kupfervitriol dargestellt. Das Filtrat (welches das Kupfersalz mit überschüssig zugesetztem Kupfervitriol enthielt) wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen, die Lösung vom ungelösten Kupfervitriol abfiltrirt, hierauf der Alkohol abdestillirt und das Salz aus Wasser krystallisirt. Beim Erkalten einer heissgesättigten wässerigen Lösung, ebenso aus Weingeist, erhält man es in grossen,

[1]) Sämmtliche Substanzen wurden im Platin- oder Porzellan-Schiffchen mit Kupferoxyd bei eingeschaltetem Bleihyperoxydrohr im Sauerstoffgase verbrannt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

jedoch dünnen, tafelförmigen, lichtblauen Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern. Bei freiwilligem Verdunsten einer wässerigen Lösung wurde es in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten[1]). Von diesen letzteren wurde ein Theil für die Analysen verwendet.

I. 0·4758 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0·5166 Grm. Kohlensäure und 0·1960 Grm. Wasser.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_6H_5CuSO_3 + 3H_2O$	
C	29·66	29·61
H	4·53	4·58

0·8042 Grm. desselben Salzes verloren auf 180° C. erhitzt 0·1790 Grm. entsprechend 22·26 Procenten Wasser; die obige Formel verlangt 22·25 Procente.

Phenylschwefeligsaures Silber

durch Zerlegen einer Lösung des Barytsalzes mit schwefelsauerem Silber erhalten, bildet schöne tafelförmige Krystalle, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Die Silberbestimmungen deuten auf einen Gehalt von acht Molecülen Krystallwasser.

I. 0·4646 Grm. (lufttrocken) gaben mit Salzsäure ausgefällt 0·1593 Grm. Chlorsilber, entsprechend 25·81 Procenten Silber.

II. 0·6546 Grm. (lufttrocken) gaben eben so 0·2273 Grm. Chlorsilber, entsprechend 26·17 Procenten Silber.

Im Mittel der beiden Analysen wurde 25·99 Procent Silber gefunden, während die Formel: $C_6H_5AgSO_3 + 8H_2O$ 26·41 Procente Silber verlangt.

Phenylschwefelige Säure.

Diese wurde auf bekannte Weise durch Zerlegen einer Lösung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des vom Schwefelkupfer getrennten Filtrats bis zur Syrupsconsistenz dargestellt. Die Säure krystallisirt aus der wässerigen Lösung beim frei-

[1]) Herr Dr. Handl war so gütig die krystallographischen Messungen an diesen und anderen in der Folge beschriebenen Krystallen vorzunehmen, und wird seine Resultate demnächst gesondert veröffentlichen.

willigen Verdampfen über Schwefelsäure unter der Glocke einer Luftpumpe in feinen sehr zerfliesslichen Nadeln.

Zerlegung der phenylschwefeligen Säure bei höherer Temperatur.

Als eine wässerige Lösung der Säure der Destillation unterworfen wurde, destillirte anfänglich ohne Entwickelung eines Geruches reines Wasser über; erst als der Inhalt der Retorte Syrupsconsistenz angenommen hatte, begann bei weiterem Erhitzen eine Zerlegung. Es zeigten sich alsbald im Destillate Tropfen einer auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit. Später destillirte eine zum Theil im Halse der Retorte, zum Theil in der Vorlage erstarrende Substanz; ausserdem wurde der Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar, und als Rückstand blieb jedesmal je nach der Dauer und der Stärke des Erhitzens entweder eine dickliche schwarze Flüssigkeit oder eine leichte glänzende Kohle. Das Mengenverhältniss zwischen der flüssigen und der festen Substanz hängt von der angewandten Temperatur ab. Ich hatte nämlich zu wiederholten Malen zu bemerken Gelegenheit, dass sich bei allmählichem Erhitzen im Öl- oder Metallbade eine grössere Menge der flüssigen Verbindung bildet, dagegen entsteht bei raschem Erhitzen über freiem Feuer die flüssige Substanz in verschwindend kleiner Menge, in grosser der feste Körper.

Phenylwasserstoff. Die durch Zerlegung der phenylschwefeligen Säure erhaltene ölartige Flüssigkeit hatte den Geruch des Phenylwasserstoffs, starkes Lichtbrechungsvermögen siedete bei 78° C. und erstarrte bei + 3° C. vollkommen; welche Eigenschaften bekanntlich den Phenylwasserstoff charakterisiren.

Sulphobenzid. Die feste, schwefelhaltige Substanz wurde wiederholt mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Dieselbe ist in kaltem Alkohol verhältnissmässig schwer löslich, leicht löslich aber in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen weissen, durchsichtigen, rhombischen Blättchen. Auch Äther löst sie. Kocht man sie mit Wasser, so trübt sich letzteres beim Erkalten und allmählich scheidet sich eine kleine Menge der Substanz in sehr feinen verfilzten Nadeln aus, während das Wasser fast nichts mehr gelöst enthält. Weder durch verdünnte noch durch concentrirte Kalilauge wird sie selbst beim Kochen merklich verändert. Erwärmte, mässig

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

concentrirte Salpetersäure löst die Substanz auf, beim Erkalten krystallisirt sie wieder unverändert heraus. Durch ganz concentrirte Salpetersäure wird dieselbe in ein gelbes in Wasser untersinkendes Öl verwandelt. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisirten, völlig weissen Substanz wurde bei 128° C. gefunden.

0·1980 Grm. gaben 0·4840 Grm. Kohlensäure und 0·0843 Grm. Wasser.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$(C_6H_5)_2SO_2$	
C	66·05	66·67
H	4·59	4·73

Wie aus den Eigenschaften und der Zusammensetzung ersichtlich, ist diese Substanz mit dem von Mitscherlich zuerst dargestellten und von ihm Sulphobenzid genannten Körper identisch. Da jedoch von mir der Schmelzpunkt höher liegend gefunden wurde, als ihn Mitscherlich[1]) und später Gericke[2]) angegeben, und es mir ausserdem vorgekommen war, dass eine unreinere Substanz schon bei dem Siedepunkt des Wassers schmolz, so war zu vermuthen, dass die genannten Chemiker den Schmelzpunkt einer nicht vollkommen reinen Substanz bestimmt hatten. Um dies zu constatiren, wurde das Sulphobenzid nach Mitscherlich's Methode durch Auflösen von Phenylwasserstoff in einem Gemenge von rauchender und wasserfreier Schwefelsäure dargestellt. Nachdem es mit Wasser vollkommen ausgewaschen war, wurde es aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

Die Krystalle hatten dieselbe Form, wie die durch Zerlegung der phenylschwefeligen Säure erhaltenen. Ein Theil *a* wurde nach dem Trocknen geradezu geschmolzen, in ein Capillarröhrchen aufgesaugt und zur Schmelzpunktsbestimmung verwendet. Da Mitscherlich zur Reinigung seines Sulphobenzids dasselbe nach dem Umkrystallisiren noch einer Destillation unterworfen hat, so wurde ein anderer Theil *b* nach dem Umkrystallisiren und Trocknen ebenfalls destillirt (um zu sehen, ob die Substanz durch Destillation nicht etwa theilweise zerlegt und dadurch ihr Schmelzpunkt herabgedrückt werde), und dann auf den Schmelzpunkt untersucht. Es

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 308 (bei 100° C.).
[2]) Gericke, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 207 (bei 115° C.).

erwies sich hiebei, dass die Schmelzpunktsbestimmungen von *a* und *b* sowohl unter sich, als auch mit dem für meine Substanz gefundenen übereinstimmten, dass mithin der Schmelzpunkt des sogenannten Sulphobenzids wirklich höher liegt, als ihn die genannten Chemiker angegeben [1]).

Eben so sprechen die übereinstimmenden Schmelzpunkte der destillirten und der nichtdestillirten Substanz dafür, dass durch Destillation dieselbe nicht verändert werde. Was den Erstarrungspunkt anbelangt, so konnten weder bei der aus phenylschwefeliger Säure, noch bei jener durch Einwirkung von Phenylwasserstoff auf wasserfreie Schwefelsäure entstandenen Substanz, bei den wiederholten Versuchen, übereinstimmende Resultate erzielt werden. Für die auf erstere Weise erhaltene Substanz wurde derselbe einmal bei 105°, das anderemal bei 102·5 und für die auf letztere Art dargestellte, nicht destillirte Substanz bei 100, 107·5 und 92°, für die destillirte bei 97° C. gefunden, ungeachtet die beiden ersten Versuchsreihen mit einer und derselben Partie der Substanz in demselben Röhrchen ausgeführt wurden. Offenbar hängt der Erstarrungspunkt von noch nicht genau ermittelten Umständen ab; so viel geht jedoch aus den Versuchen hervor, dass er weit tiefer als der Schmelzpunkt liegt.

Neben Phenylwasserstoff und Sulphobenzid fand sich im wässerigen Destillate schwefelige Säure, wenig Schwefelsäure und phenylschwefelige Säure, welche letztere durch Analyse ihres Barytsalzes erkannt wurde.

Die phenylschwefelige Säure spaltet sich demnach entweder in Phenylwasserstoff und Schwefelsäure, indem ein Molecül Wasser aufgenommen wird, und zwar nach der Gleichung:

$$\underset{\text{phenylschwefelige Säure}}{C_6H_6SO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Phenylwasserstoff}}{C_6H_6} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SH_2O_4}$$

oder in Sulphobenzid und Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$2\,(\underset{\text{phenylschwefelige Säure}}{C_6H_6SO_3}) = \underset{\text{Sulphobenzid}}{(C_6H_5)_2SO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SH_2O_4}$$

nebenher geht eine secundäre Zerlegung unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von schwefeliger Säure vor sich.

---

[1]) Für *a* wurde der Schmelzpunkt bei 128°5 C., für *b* bei 129° C. gefunden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nimmt man in dem hypothetischen Schwefeligsäuredrath dasselbe Radical wie in der Schwefelsäure an, und schreibt dasselbe, wie dies mehrere Chemiker thun, mit der rationellen Formel: $\left.\begin{matrix}H\\ S''\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, so wäre dasselbe als ein intermediäres Aldehyd der zweibasischen Schwefelsäure zu betrachten, wornach die phenyl-, methyl- und äthylschwefelige Säure und die sogenannten Äther der schwefeligen Säure die intermediären Ketone derselben; das sogenannte Sulpho-Benzid, bezeichnender Phenylosulphon oder Sulphuryldiphenyl, das eigentliche Phenylketon der Schwefelsäure vorstellen würden, wie dies aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich wird:

$\left.\begin{matrix}S\Theta''_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}H\\ S\Theta''_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}S''\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}$
Schwefelsäure	intermediäres Aldehyd, hypothet. Schwefeligsäurehydrat	eigentliches Aldehyd (unbekannt)
$\left.\begin{matrix}H\\ S\Theta''_2\\ \mathrm{C_6H_5}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ S\Theta_2\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}S\Theta''_2\\ (\mathrm{C_6H_5})_2\end{matrix}\right\}$
Phenylschwefelige Säure	sogenannter schwefeligsaurer Äthyläther	sogenanntes Sulphobenzid (Phenylosulphon) eigentliches Keton
	intermediäre Ketone	

Phenylschwefelsaure Salze.

Das Barytsalz wurde auf bekannte Weise durch Neutralisation eines Gemenges von Phenylschwefelsäure und überschüssiger Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von Phenylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure) mit kohlensaurem Baryt, Eindampfen und Umkrystallisiren des Salzes dargestellt. Zur Feststellung der Reinheit desselben wurde es analysirt:

I. 0·8751 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0·4208 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 28·27 Procenten Baryum; das wasserfreie Salz verlangt 28·36 Procente Baryum.

II. 0·6717 Grm. des lufttrockenen Salzes ergaben 0·2860 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·7968 Grm. desselben Salzes gaben 0·7742 Grm. Kohlensäure und 0·2208 Grm. Wasser.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$2\,(\mathrm{C_6H_5BaS\Theta_4}) + 3\,H_2\Theta$		II.	III.
C	26·82	—	26·49
H	2·98	—	3·08
Ba	25·51	25·04	—

Phenylschwefelsaures Kupfer.

Eine Lösung des Barytsalzes wurde mit Kupfervitriollösung zerlegt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung zur Trockene verdunstet, der Rückstand in Weingeist gelöst, vom ungelösten Kupfervitriol abfiltrirt, hierauf der Alkohol verdampft und der Verdampfungsrückstand aus Wasser umkrystallisirt. Aus der heissen, concentrirten grünen Lösung krystallisirte beim Erkalten ein grünlichblaues Salz *a*, welches auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und dann umkrystallisirt wurde. Die dunkelgrüne Mutterlauge wurde durch weiteres Eindampfen concentrirt; beim Erkalten krystallisirte ein grünes Salz *b*, welches auch durch wiederholtes Umkrystallisiren immer in grünen Krystallen erhalten wurde. Aus einer mässig concentrirten, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstenden Lösung des Salzes *a* krystallisirte dasselbe Salz in mehrere Millimeter langen Prismen. Als ich aber dieselben bis auf wenige kleine aber gut ausgebildete Krystalle aus der Mutterlauge entfernt hatte, bildeten sich in derselben über Nacht, wahrscheinlich in Folge einer Temperaturerniedrigung, grosse wohl ausgebildete Krystalle von der Farbe des gewöhnlichen Kupfervitriols, welche sich bei längerem Verweilen in der Mutterlauge noch vergrösserten. Dieses Salz *c* unterscheidet sich von dem Salze *a*, ausser durch die Farbe, auch noch durch die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt sehr leicht zu verwittern, wobei die Krystalle weiss und undurchsichtig werden, während die Krystalle des Salzes *a* an der Luft sich nicht verändern.

a) I. 1·002 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren auf 170° C. erhitzt 0·2086 Grm. Wasser.

II. 0·8262 Grm. desselben (lufttrockenen) Salzes gaben 0·1285 Grm. Kupferoxyd.

III. 0·7395 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0·7435 Grm. Kohlensäure, 0·3055 Grm. Wasser und 0·1100 Grm. im Schiffchen zurückgebliebenes Kupferoxyd [1]).

	Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_5CuSO_4 + 3\,H_2O$		II.	III.
C	27·83	—	27·42
H	4·25	—	4·59
Cu	12·25	12·42	11·88

[1]) Bei der Verbrennung der Kupfersalze blieb jedesmal das Kupfer als Oxyd frei von jeder Spur Schwefels im Schiffchen zurück.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ausserdem berechnet sich für obige Formel ein Krystallwassergehalt von 20·87 Procenten; gefunden wurde bei I. 20·82 Procente Wasser:

b) I. 0·5793 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0·6333 Grm. Kohlensäure, 0·2065 Grm. Wasser und 0·0935 Grm. im Schiffchen zurückgebliebenes Kupferoxyd.

II. 0·3500 Grm. desselben Salzes (lufttrocken) gaben nach dem Glühen mit Salpeter und Ätzkali 0·3477 Grm. schwefelsaueren Baryt.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_6H_5CuSO_4 + 2\,H_2O$	I.	II.
C	29·91	—	29·81
H	3·74	—	3·96
Cu	13·17	—	12·89
S	13 29	13·64	

c) 0·7428 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0·7680 Grm. Kohlensäure, 0·3400 Grm. Wasser und 0·1015 Kupferoxyd.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_6H_5CuSO_4 + 5\,H_2O$	
C	24·43	24·89
H	5·09	5·08
Cu	10·76	10·91

Dass sich das Salz *c* vom Salze *a* nur durch einen Mehrgehalt von $2H_2O$ unterscheidet, geht ausser der gefundenen Zusammensetzung auch noch daraus hervor, dass man durch Umkrystallisiren desselben bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle des Salzes *a* erhält.

Phenylschwefelsauerer Kobalt.

Dieser wurde in ähnlicher Weise wie das Kupfersalz dargestellt. Er ist in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel leicht in schönen, grossen luftbeständigen Krystallen, von der Farbe des schwefelsaueren Kobalts; entwässert bildet er ein violetes Pulver.

I. 0·4336 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0·4195 Grm. Kohlensäure und 0·1850 Grm. Wasser.

II. 0·3321 Grm. verloren auf 170° C. erhitzt 0·0875 Grm. Wasser. Die Formel $C_6H_5CoSO_4 + 4\,H_2O$ verlangt in 100 Theilen: 26·23 Kohlenstoff, 4·74 Wasserstoff und 26·23 Krystallwasser; gefunden wurde 26·38 Kohlenstoff, 4·74 Wasserstoff und nach II. 26·35 Krystallwasser.

Phenylschwefelsaueres Nickel

wie das vorige erhalten, krystallisirt in schönen smaragdgrünen Krystallen, welche luftbeständig und in Wasser und Weingeist löslich sind; entwässert bildet es ein canariengelbes Pulver.

I. 0·9413 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0·9151 Grm. Kohlensäure und 0·4058 Grm. Wasser.

II. 0·8017 Grm. verloren beim Erhitzen auf 210° C. 0·2145 Grm. Wasser. Daraus ergibt sich die Formel: $C_6H_5NiSO_4 + 4H_2O$, diese verlangt in 100 Theilen: 26·22 Kohlenstoff, 4·73 Wasserstoff und 26·22 Krystallwasser; — gefunden wurde 26·52 Kohlenstoff, 4·79 Wasserstoff, und bei II. 26·76 Krystallwasser.

Phenylschwefelsaueres Kalium

krystallisirt in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche sternförmig gruppirt sind. In Wasser und Weingeist sind sie löslich.

0·2508 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure auf bekannte Weise 0·0952 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 17·02 Procenten Kalium, die Formel $C_{12}H_5KSO_4 + H_2O$ verlangt 16·96 Procente Kalium.

Phenylschwefelsaueres Silber

krystallisirt schwer in undeutlichen warzenförmigen Krystallen und ist ebenfalls in Wasser wie in Weingeist löslich.

Für die Analyse wurde es zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0·7847 Grm. gaben mit Salzsäure ausgefällt 0·3915 Grm. Chlorsilber, entsprechend 37·55 Procenten Silber.

II. 0·5716 Grm. gaben 0·5487 Grm. Kohlensäure und 0·1048 Grm. Wasser, entsprechend 26·17 Procenten Kohlenstoff und 2·04 Procenten Wasserstoff; — die Formel $C_6H_5AgSO_4$ verlangt in 100 Theilen 25·62 Kohlenstoff, 1·78 Wasserstoff und 38·44 Silber.

Phenylschwefelsaure Magnesia

wurde durch Neutralisation einer wässerigen Lösung von Phenylschwefelsäure mit kohlensauerer Magnesia erhalten. Es ist wie die vorhergehenden Salze in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt aus ersterem in nadelförmigen Krystallen.

Phenylschwefelsäure

wurde (in ähnlicher Weise wie die phenylschwefelige) aus dem Kupfersalze *a* (durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff) dargestellt. Die vom Schwefelkupfer getrennte Lösung wurde nur so weit erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff entwichen war. Hierauf wurde ein Theil der Lösung unter der Glocke einer Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt. Als die Lösung syrupdick geworden, krystallisirte die Säure in feinen, weissen Nadeln, nach kurzer Zeit wurde jedoch die anfänglich nur gelblich gefärbte Mutterlauge braun, indem sie sich zugleich in einen Krystallbrei verwandelte. Beim Auflösen der Masse in Wasser wurde eine vollkommen klare, braune Lösung erhalten, welche, neuerdings über Schwefelsäure gestellt, wieder krystallinisch erstarrte; nebenbei machte sich ein schwacher Geruch nach Phenylalkohol bemerkbar. Die Säure ist wie die phenylschwefelige Säure sehr zerfliesslich.

Zerlegung der Phenylschwefelsäure.

Als eine frisch bereitete Lösung der Säure der Destillation unterworfen wurde, destillirte ein gelblich gefärbtes nach Phenylalkohol riechendes Wasser und später kam ein im Wasser untersinkendes Öl, welches an seinem Geruche der Eigenschaft einen mit Salzsäure befeuchteten und dann getrockneten Fichtenspan blau zu färben und mit Salpetersäure behandelt Pikrinsäure zu geben, als Phenylalkohol erkannt wurde.

Auch hier wie bei der Destillation der phenylschwefeligen Säure blieb in der Retorte ein kohliger Rückstand und es entwickelte sich schwefelige Säure. Der Hauptsache nach zerlegt sich also hierbei die Phenylschwefelsäure in Phenylalkohol und Schwefelsäure. Schwefelige Säure und Kohle treten als secundäre Zersetzungsproducte auf.

Diese Untersuchung wurde im Universitäts-Laboratorium des Professors v. Pebal zu Lemberg ausgeführt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1861

Band/Volume: 44_2

Autor(en)/Author(s): Freund August

Artikel/Article: Beiträge zur Kenntniss der phenylschwefeligen und der Phenylschwefelsäure. 103-114