

I. Über die erschöpfende Sulfurierung des Naphtalins.

II. Über die Nitrotrisulfosäure 1.3.6.8.



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte
Promotionsarbeit

vorgelegt von
Fritz Schmid, dipl. Ing.-Chemiker,
aus Erlinsbach (Aargau).

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Staudinger

250



ZÜRICH □ 1920.
Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET.

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut
der Eidg. Technischen Hochschule ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ,

unter dessen Leitung die Untersuchungen gemacht wurden,
möchte ich für die Anteilnahme und die vielen Anregungen
aufrichtigen Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Allgemeiner Teil.

Durch die Tätigkeit im Fabrikbetriebe, wo ich verschiedene Naphtalinsulfosäuren in großem Maßstabe herstellte, bin ich auf die mangelhaften Kenntnisse aufmerksam geworden, die wir über die Chemie des Naphtalins haben, und ich betrachtete es als eine verlockende Aufgabe, die vielen verwirrenden Angaben, die sich auf die Sulfurierung des Naphtalins beziehen, einmal nachzuprüfen, denn verschiedene Beobachtungen schienen darauf hinzudeuten, daß die Verhältnisse, die bei der Sulfuration des Naphtalins mit rauchender Schwefelsäure eintreten, viel einfacher sind, als die bekannten Veröffentlichungen vermuten lassen.

Es würde viel zu weit führen, alle Möglichkeiten, die bei der Behandlung von Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure eintreten, eingehend zu diskutieren. Auch findet man erschöpfende Angaben in der vorzüglichen Zusammenstellung der Patentsammlung von Winther.

Wir wissen, daß die Monosulfurierung des Naphtalins zuerst zu Gemischen der alpha- und beta-Sulfosäuren führt, und die Arbeiten von Witt¹⁾ einerseits und Fierz und Weißenbach²⁾ andererseits haben endlich Klarheit in eine Reaktion gebracht, die seit bald 50 Jahren zum eisernen Bestand der Anilinfarbenindustrie gehört.

Auch die Disulfuration des Naphtalins ist recht befriedigend aufgeklärt. Ich nenne die Arbeiten von Ebert und Merz,³⁾ Erdmann,⁴⁾ Armstrong⁵⁾ und seinen Mitarbeitern,

¹⁾ Witt, Ber. 48, 1743.

²⁾ Fierz und Weißenbach. Dissertation. Zürich 1920. *Helvetica Chimica Acta*, Volumen III, Fasciculus tertius, pag. 312.

³⁾ Ebert und Merz, Ber. 9, 592.

⁴⁾ Erdmann, *Annalen* 275, pag. 184—308.

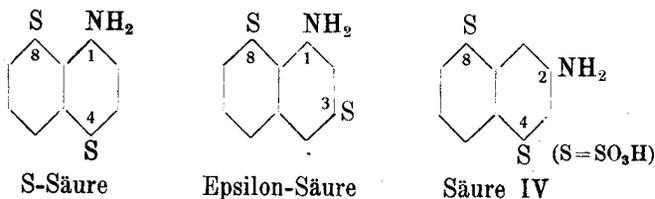
⁵⁾ Armstrong, Ber. 14, 1286; Ber. 15, 204; Ber. 15, 205.

Bernthsen,⁶⁾ Ewer und Pick.⁷⁾ Es sind hier jedoch die quantitativen Verhältnisse noch nicht so gründlich studiert, wie bei den Monosulfosäuren.

Als die wichtigsten und bis heute noch unübertroffenen Arbeiten auf diesem Gebiete müssen die Untersuchungen von Armstrong⁸⁾ bezeichnet werden.

Von ihm wurde erkannt, daß in verschiedenen Naphthalinsulfosäuren die Nitrogruppe in beta-Stellung eintreten kann. Er fand z. B., daß sich bei der Nitrierung der 1,5-Disulfosäure eine beträchtliche Menge 2-Nitro-4,8-Disulfosäure bildet. Nachrichten aus der Technik beweisen, daß diese Beobachtungen richtig sind, und daß bei der Gewinnung der wichtigen Naphtylamindisulfosäuren S und Epsilon eine beträchtliche Menge der sogenannten Säure IV erhalten wird.

Die 1,4,8-Säure ist das Ausgangsmaterial für die Amidonaphtolsulfosäure 1,8,4-(S-Säure), die Säure IV dient zur Gewinnung von sauren Disazofarbstoffen, während die 1,3,8-Säure das Ausgangsmaterial für die Naphtoldisulfosäure 1,3,8 ist.



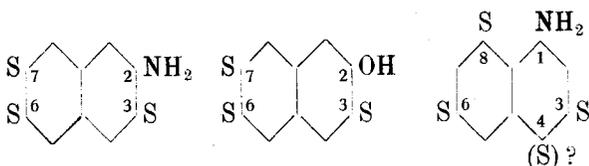
Ferner haben Armstrong und Wynne gefunden, daß eine Sulfogruppe im Naphtalin nie in ortho-, para- oder peri-Stellung zu einer schon vorhandenen Sulfogruppe eintreten kann, eine Gesetzmäßigkeit, die man als die Regel von Armstrong und Wynne bezeichnet und die bis heute

⁶⁾ Bernthsen, Ber. 22, 3327.

⁷⁾ Ewer und Pick, D. R. P. 45 229.

⁸⁾ Die zahlreichen Arbeiten von Armstrong und seinen Mitarbeitern finden sich in den Proc. of chem. soc., Jahrgänge 1885—1895.

noch nicht widerlegt wurde. Allerdings gibt es Ausnahmen, wie z. B. folgende von Dressel und Kothe⁹⁾ beschriebenen Naphtylamin- und Naphtolderivate.



Es ist aber zu bemerken, daß die Regel bis heute ohne Ausnahme gilt, wenn das Naphtalin nur Sulfogruppen als Substituenten enthält.

Die Literatur weist jedoch eine Notiz auf, aus der man schließen könnte, daß eine Ausnahme dennoch bestehe, und zwar finden sich in der Naphtalin-Chemie zwei isomere Tetrasulfosäuren verzeichnet, die beide durch direkte Sulfurierung des Naphtalins entstehen sollen, was nach der Armstrongschen Regel nicht möglich ist.

Die Angaben über diese zwei Tetrasulfosäuren gehen auf eine Arbeit von Senhofer¹⁰⁾ zurück, der Naphtalin im Einschlußrohr mit Vitriolöl und Phosphorpentoxyd auf 260° erhitzte. Er untersuchte besonders das Kupfer- und Baryumsalz einer Tetrasulfosäure. Wesentlich interessant für uns ist der wechselnde Kristallwassergehalt seines tetrasulfosauren Baryums. Er fand ihn schwankend zwischen 7 und 15 Molekülen.

Senhofer beobachtete im Reaktionsgemisch neben dieser wohlcharakterisierten Tetrasulfosäure ein anderes Naphtalin-derivat. Es gelang ihm nicht dieses rein darzustellen, und es wurde von ihm nicht ausdrücklich als eine zweite isomere Tetrasulfosäure erklärt. Es war das D. R. P. 79 054,¹¹⁾ welches das Vorkommen einer zweiten isomeren Tetrasulfosäure

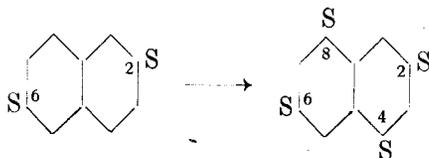
⁹⁾ Dressel und Kothe, Ber. 27, pag. 1193.

¹⁰⁾ Senhofer, Wiener Monatshefte 3, 1882, pag. 112.

¹¹⁾ D. R. P. 79 054; Heumann, Bd. II, pag. 390. -

erwähnte, wenn Naphtalin nach der Senhoferschen Vorschrift sulfuriert wird, oder wenn es mit genügender Menge rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden auf 160° erwärmt wird. Diese Angabe über die zwei isomeren, direkt gebildeten Tetrasulfosäuren sind aus diesem Patente in die Literatur aufgenommen worden, und finden sich z. B. auch in dem Nachschlagewerke von Beilstein.¹²⁾

In der Patentvorschrift (79 054) selbst wird eine Methode zur Herstellung einer einheitlichen Naphtalintetrasulfosäure beschrieben, indem Naphtalindisulfosäure 2,6 mit Oleum behandelt wird. Dadurch wird die Bildung des von Senhofer beobachteten Nebenproduktes vermieden.



Vorliegende Untersuchung bezweckte, die Richtigkeit dieser Angaben zu prüfen. Es sollte, wenn möglich, die zweite Tetrasulfosäure isoliert und identifiziert werden, und vor allem sollte die Zuverlässigkeit der Armstrong'schen Regel bei der energischen Behandlung des Naphtalins mit Oleum ergründet werden.

Falls dieses zweite Naphtalinderivat wirklich eine Tetrasulfosäure ist, so wäre der Verlauf einer erschöpfenden Sulfurierung ein sehr komplizierter. Der Eintritt der Sulfo-
gruppen ließe sich nicht voraussehen und eine Sulfurierungsmethode, wie sie z. B. bei der H-Säure-Darstellung¹³⁾ angewendet wird, würde zu schwer definierbaren, isomeren Naphtalinderivaten führen.

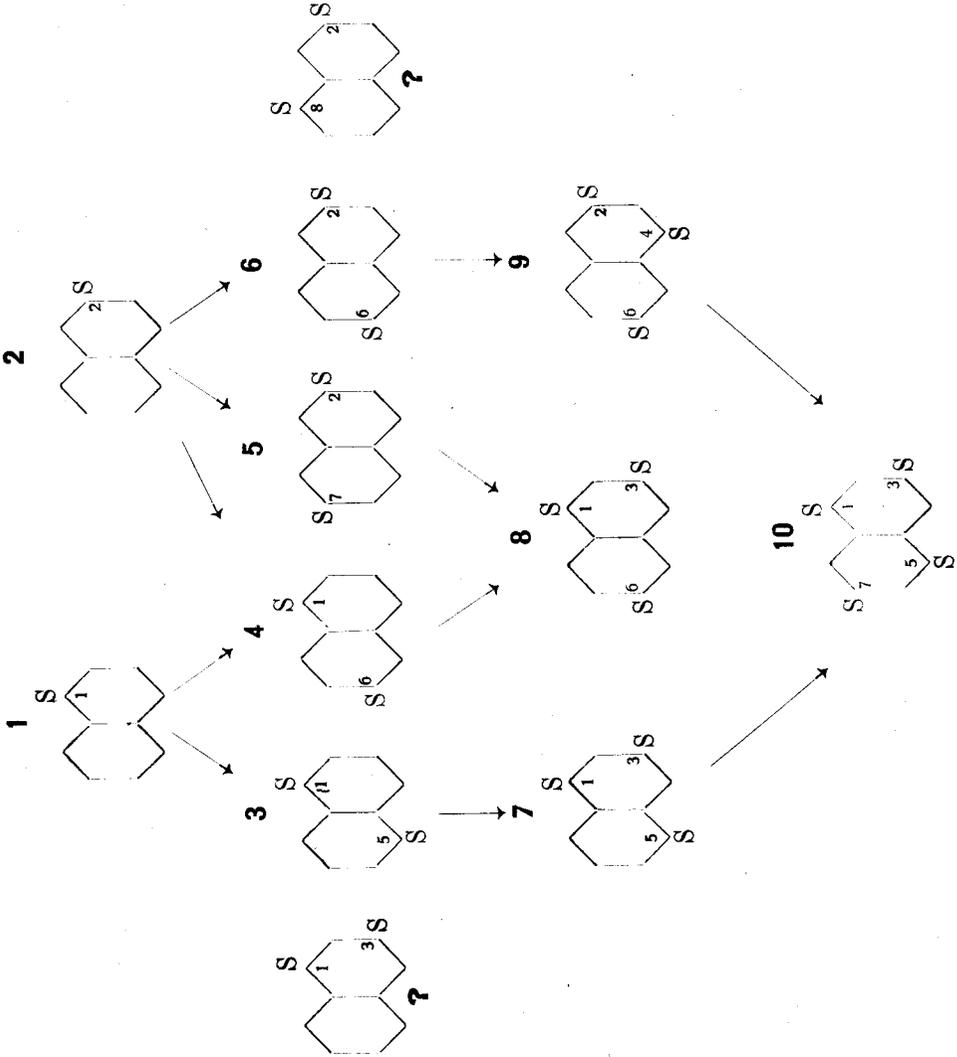
Wir glaubten aber, nach vielen Beobachtungen schließen zu dürfen, daß auch bei dieser Art des Sulfurierens die

¹²⁾ Handbuch v. Beilstein, 3. Aufl., Erg.-Bd. II, pag. 103.

¹³⁾ Fierz: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, pag. 15.

Armstrong'sche Regel gültig ist und daß auch in diesem Falle das Resultat ein ziemlich einfaches ist.

Folgende Formeln geben uns eine Übersicht über die nach der Arm.-Regel möglichen Sulfosäuren.



Die zwei mit Fragezeichen versehenen Disulfosäuren sind bis jetzt durch direktes Sulfurieren von Naphtalin mit Schwefelsäure nicht erhalten worden. Erfahrungsgemäß tritt eine zweite Sulfogruppe in die von der ersten am weitesten entfernten alpha- resp. beta-Stellung ein. Diese Tatsache läßt die Bildung der zwei fraglichen Disulfosäuren sehr unwahrscheinlich erscheinen.

Wir sehen also, daß bei der erschöpfenden Sulfurierung — bei Gültigkeit der Regel der englischen Chemiker — nur zwei Endprodukte, die 1,3,6-Trisulfosäure und die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure, entstehen können.

Bis jetzt sind solche Sulfuriergemische meist nicht direkt untersucht worden, sondern man hat die Sulfurierungsprodukte nitriert und die Nitroverbindungen zu Amidosulfosäuren reduziert. Diese können titrimetrisch bestimmt und meist ausgesalzen werden. Diese indirekte Bestimmungsmethode hat verschiedene Nachteile. Es ist z. B. die Tetrasulfosäure 1,3,5,7, wie von uns festgestellt wurde, nicht nitrierbar. Sie wird nicht bestimmt und sie ist aus diesem Grunde oft übersehen worden.

Ferner verlaufen die Nitrierung, und besonders die Reduktion, nicht quantitativ, und es führt zu ungenauen Resultaten, wenn man aus den Mengen der Amidosäuren auf diejenigen der Sulfosäuren schließt.

Es wurde deshalb eine Methode zur direkten Analyse des Sulfuriergemisches ausgearbeitet. Sie bestand darin, daß man die Gesamtsulfosäurechloride herstellte und diese durch fraktionierte Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln in die Komponenten zerlegte.

Mit dieser Untersuchungsmethode wurde gefunden:

1. Daß das Sulfurierungsergebnis einer erschöpfenden Sulfurierung wirklich ein einfaches ist. Es werden hauptsächlich 1,3,6-Trisulfosäure und 1,3,5,7-Tetrasulfosäure gebildet, die zwei nach der Regel erwarteten Endprodukte. Nebenprodukte finden sich nur einige Prozente. Es darf

deshalb geschlossen werden, daß die Regel von Armstrong und Wynne auch bei energischer Behandlung von Naphtalin mit Oleum gültig ist.

2. Ein mit der 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure isomeres Naphtalinderivat konnte nicht nachgewiesen werden. Es bildet sich beim direkten Sulfurieren nur die eben erwähnte Tetrasäure.

3. Die 1, 3, 6-Säure ist bei unseren Sulfurierungsbedingungen gegen überschüssiges SO_2 beständig. Es ist ein wirkliches, nicht mehr sulfurierbares Endprodukt.

4. Es wurden die Bedingungen studiert, bei denen sich mehr von dem einen oder mehr von dem andern Endprodukt bildet. Dabei wurde, wie zu erwarten war, gefunden, daß Sulfurierungen, die während der ersten Phase viel 1,5-Disulfosäure enthielten, viel 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure ergaben, dagegen solche Versuche, die viel 1,6-Disulfosäure bildeten, viel 1, 3, 6-Trisulfosäure aufwiesen.

5. Interessant ist auch die relativ leichte Bildung der 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure, die unter günstigen Bedingungen schon bei $140\text{--}150^\circ$ reichlich auftritt, und die sogar neben 3, 6-Disulfosäure nachgewiesen werden konnte.

Was die Darstellung der Sulfochloride betrifft, ist zu bemerken, daß sich die Di- und Trisulfosäuren leicht quantitativ chlorieren, während die Tetrasulfosäure sehr schwierig chlorierbar ist.

Das Sulfuriergemisch wurde außerdem auf andere Art untersucht, um möglicherweise die zweite Tetrasulfosäure zu erhalten.

Die Sulfurierungsreaktionsmasse scheidet oft kristalline Sulfosäuren aus, eine Tatsache, die in verschiedenen Patenten, welche die Darstellung von Naphtalintetrasulfosäure betreffen, erwähnt wird. Es sei aber bemerkt, daß sich nicht nur die Tetrasulfosäure, sondern auch die 1, 3, 6-Trisulfosäure kristallin ausscheiden kann.

Diese Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt, in die Baryumsalze verwandelt und die Lösungen der Barytsalze fraktioniert kristallisiert. Dabei zeigte sich, daß das tetrasulfosaure Baryum bimorph ist. Es kristallisiert je nach den Temperaturverhältnissen mit 8 oder mit 14 Molekülen Kristallwasser.

Bei ca. 15° bilden sich 2—4 cm lange, abgestumpfte, glasklare Prismen mit 14 Molekülen Kristallwasser. Die Kristalle sind luftunbeständig, werden milchweiß und verlieren Wasser.

Bei 35° erhält man sechseckflächige, derbkörnige Kristalle mit 8 Molekülen Kristallwasser, die nicht verwittern.

Die beiden Kristallformen wurden wechselseitig ineinander übergeführt, und die daraus hergestellten Sulfosäurechloride sind identisch. Sie haben den Schmelzpunkt von 261—262°, entsprechen also dem Säurechlorid der 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure.

Es war dieser Bimorphismus wohl die Ursache der unrichtigen Angaben über die Bildung von zwei Tetrasulfosäuren.

Neben diesen qualitativen Beobachtungen der Sulfurierungsprodukte verfolgten wir den Zweck, die erschöpfende Sulfurierung des Naphtalins möglichst quantitativ zu verfolgen, denn es ist bekannt, daß z. B. bei der H-Säure- sowohl als bei der S-Säurefabrikation die Ausbeuten an Aminosäuren, bezogen auf das angewandte Naphtalin, beträchtlich hinter der theoretischen zurückbleiben.

Es wurde gefunden, daß bei der erschöpfenden Sulfurierung, wie wir sie ausführten, ein Teil des Fehlbetrages von Amidosäuren der Bildung von Tetrasulfosäure zuzuschreiben ist, die, wie schon erwähnt, nicht nitrierbar ist, also kein Amidoderivat ergibt. Daneben treten Verluste auf, die von der Zerstörung eines Teiles des Naphtalins herrühren. Ferner sind wahrscheinlich die Nitrierung der 1, 3, 6-Trisulfosäure, entschieden aber die Reduktion nicht

quantitativ, und verursachen Verluste an Amidosäuren. Versuche, die in dieser Beziehung aufklären sollten, sind gemacht worden. Die Resultate sind aber nicht befriedigend.

Im Laufe dieser Arbeit wurde auch die freie Nitrotrisulfosäure 1, 3, 6, 8, sowie verschiedene Salze davon hergestellt. Die freie Nitrosäure ist aus konzentrierter Lösung mit Salzsäure fällbar. Sie ist blaß gelb, kristallisiert in feinen Nadelchen und ist hygroskopisch. Sie enthält Kristallwasser, das sie im Exsiccator über H_2SO_4 teilweise verliert. An der Luft ist sie zerfließlich. Die Dissoziationskonstante der Säure wurde von Weißenbach¹⁴⁾ bestimmt und zu 0,055 gefunden. Die Säure ist gegen stundenlanges Kochen in schwachsaurer Lösung unempfindlich. Es spalteten sich weder Nitro- noch Sulfogruppen ab.

Das Anilinsalz kristallisiert in farblosen, zentrisch angeordneten, haarfeinen Nadelchen. Es enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser. Das Bleisalz kristallisiert in derben, gelborangen Nadelchen, die zentrisch zu warzenförmigen Gebilden gelagert sind. Es enthält 8 Moleküle Kristallwasser und verwittert an der Luft.

Das Baryumsalz bildet halbkugelige, gelbe Warzen. Es enthält 8 Moleküle Kristallwasser und verliert einen Teil davon sehr schnell.

Das Natriumsalz kristallisiert in derben, gelborangen Nadeln, die zentrisch angeordnet sind. Es enthält 6 Moleküle Kristallwasser und ist luftbeständig.

Im folgenden experimentellen Teil finden sich nähere Angaben und die Analysenresultate der erwähnten Verbindungen.

¹⁴⁾ Fierz und Weißenbach. Diss. Zürich 1920. Helvetica Chimica Acta, Vol. III, Fasciculus tertius, pag. 309.

Experimenteller Teil.

Sulfurierungsmethoden.

Das Naphtalin wurde nach zwei prinzipiell verschiedenen Methoden sulfuriert.

Methode I. Eine ausführliche Beschreibung der ersten Sulfurierungsart findet sich in dem Werke von Fierz: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, pag. 15.

Sie besteht darin, daß man Naphtalin auf 160° erhitzt und bei dieser Temperatur unter Rühren Monohydrat zufließen läßt. Es bildet sich dabei hauptsächlich β -Sulfosäure. Nach $\frac{3}{4}$ stündiger Reaktionsdauer bei 160° wird gekühlt. Bei 100° wird eine weitere Menge Monohydrat zugegeben. Diese Säure soll das Erstarren der Sulfurationsmasse verhindern. Alsdann wird bei $40-30^{\circ}$ das Oleum unter gutem Kühlen zufließen gelassen. Es wurde von uns Oleum von 64 % freiem SO_3 verwendet und zwar 10 % mehr als die zur Trisulfosäurebildung erforderliche Menge. Die Zugabe des Oleums dauert ca. 2 Stunden. Es wurde nun noch zwei weitere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt, und dann auf 160° erhitzt, welche Temperatur während fünf Stunden innegehalten wurde.

Eine Sulfurationsmethode Ia unterschied sich von der eben beschriebenen nur darin, daß ein großer Oleumüberschuß angewendet wurde.

Die Mengenverhältnisse waren folgende:

Methode I. Naphtalin 64 gr, Monohydrat $70 + 30$ gr, Oleum, 64%ig, 230 gr.

Beim Arbeiten nach Methode Ia wurden 320 gr Oleum verwendet.

Methode II. Bei dieser Arbeitsweise wurde zuerst das 64%ige Oleum mit dem Monohydrat vereinigt, und dann das Naphtalin in kleinen Portionen zugegeben. Die Temperatur während des Eintragens betrug ca. 35°. Die Reaktionsmasse wurde dann 12—15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt, und sodann auf 150—160° erwärmt. Die Mengenverhältnisse waren gleich wie bei den Versuchen nach Methode I. Auch hier wurden mit 320 gr Oleum möglichst erschöpfende Sulfurierungen ausgeführt.

Die Sulfiergemische nach Methode I waren nach dem Erkalten oft flüssig, oft kristallin. Letzteres wurden sie besonders nach längerem Stehen. Die Reaktionsmassen nach Methode Ia wurden schon nach 3stündigem Erhitzen auf 160° kristallin. Sie konnten aber genügend gemischt werden.

Versuche nach Methode II und IIa erstarrten nach 1—2stündigem Erhitzen auf 150° so stark, daß sie nicht mehr gerührt werden konnten, was ein vollständiges Durchsulfurieren erschwerte.

Herstellung der Gesamt-Baryum- und Natriumsalze.

Die Reaktionsmasse wurde zu diesem Zwecke in viel Wasser gegossen und die Lösung mit Baryumcarbonat neutralisiert. Die Schwefelsäure fällt als Baryumsulfat aus. Die Sulfosäuren sind als Baryumsalze in Lösung. Durch Verdampfen und Trocknen der Salze bei 150—170° erhält man die Gesamt-Baryumsalze. Einen Anhaltspunkt über die Ausbeuten geben folgende Zahlen:

$\frac{1}{2}$ Molekül Naphtalin ergab 296 gr, 263 gr Baryumsalze. Die theoretische Ausbeute an trisulfosaurem Baryum für $\frac{1}{2}$ Mol. Naphtalin beträgt: 300 gr.

Aus den Baryumsalzen wurden die Natriumsalze erhalten, indem man die Baryumsalzlösung mit der nötigen Menge Soda versetzte.

Die Ausbeuten der auf die gleiche Art getrockneten Natriumsalze sind annähernd die nach der Theorie für trisulfosaures Natrium berechneten.

Chlorierung.

Die Gesamtbaryumsalze lassen sich sehr mangelhaft chlorieren. Die Natriumsalze sind hingegen gut und annähernd quantitativ in die Sulfochloride überführbar.

Bei der Chlorierung wurde folgendermaßen gearbeitet: 1 Teil scharf getrocknetes Natriumsalz wurde mit 2 Teilen Phosphorpentachlorid vermischt, und dazu soviel Phosphoroxychlorid gefügt, daß eine gut mischbare dünnflüssige Masse entstand. Diese wurde während 9 Stunden gut rührend auf dem Wasserbade erwärmt, wobei teilweise Lösung eintrat. Die fertige Chlorierung wurde auf Eis gegossen und solange gerührt, bis sie körnig erstarrte.

Durch Filtrieren und Nachwaschen erhielt man das sogen. Rohchlorid. Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Ausbeuten betragen 85—95% der Theorie.

Analysengang.

Diese Rohchloride wurden qualitativ und quantitativ analysiert. Die ersten Anhaltspunkte erhielt man aus dem Schmelzpunkte des Chlorids. Sulfurierungsprodukte der Methode I ergaben Rohchloride mit Schmelzpunkten, die sich 190° nähern; denn das Hauptprodukt bei solchen Sulfurierungen ist die 1, 3, 6-Trisulfosäure. Ihr Chlorid schmilzt bei 190—191°.

Beispiele von Rohchlorid-Schmelzpunkten: 170—175°, 184—186°.

Sulfurierungsprodukte der Methode II ergaben Chloride mit Schmelzpunkten, die bei einigermaßen energischem Sulfurieren über 200° lagen.

Beispiele gefundener Rohchloridschmelzpunkte: 210—225°, 215—228°.

Das Hauptprodukt solcher Sulfurierungen ist die 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure, deren Chlorid bei 261—262° schmilzt.

Folgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte der hauptsächlichsten Naphtalinsulfochloride.

Chloride der	Schmelzpunkt	Chloride der	Schmelzpunkt
α Monosulfosäure	66°	135 Trisulfosäure	148—149°
β „	76°	246 „	165—166°
1,6 Disulfosäure	128°	136 „	190—191°
2,7 „	158—160°	1357 Tetra S. S.	261—262°
1,5 „	183°	1368 „	282—283°
2,6 „	226°	2368 „	309—310°

Soviel beobachtet werden konnte, nimmt die Löslichkeit der Chloride in Lösungsmitteln (Eisessig, Benzol, Nitrobenzol) mit steigendem Schmelzpunkt ab. Die Chloride, die bis zirka 160° schmelzen, sind in kaltem Eisessig leicht bis ziemlich leicht löslich. Chloride, die um 180—200° schmelzen, sind in kaltem Eisessig wenig, in heißem leicht und in Benzol sehr leicht löslich. Chloride mit höhern Schmelzpunkten, z. B. die Chloride der drei Tetrasulfosäuren, sind in Benzol schwer löslich. Sie können aus heißem Nitrobenzol umkristallisiert werden.

Von diesen Löslichkeitsunterschieden Gebrauch machend, wurden die Rohchloride in drei Hauptfraktionen zerlegt, in die leichtlöslichen, mittel- und schwerlöslichen Produkte.

1. Gewinnung der leichtlöslichen Chloride.

Die Rohchloride wurden zu diesem Zwecke mit einer bestimmten Menge kaltem Eisessig angeteigt, während einer halben Stunde öfters gerührt und dann filtriert und abgepreßt. In Lösung gingen die leichtest löslichen Chloride.

Sie schieden sich beim Verdunsten des Lösungsmittels meist als ölige Produkte aus; denn sie bestehen aus verschiedenen Isomeren mit relativ tiefem Schmelzpunkt. Gemische dieser Produkte erstarren langsam.

Um ihre Menge zu bestimmen, wurde die Eisessiglösung mit Wasser verdünnt. Die plastisch ausfallende Masse erstarrte langsam. Sie wurde neutral gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Man erhielt so die Summe der leichtlöslichen Chloride, die Produkte der Kolonne 8 in der folgenden Tabelle. Es sind dies die Chloride der Sulfurierungsnebenprodukte, die außer den Endprodukten, der 1, 3, 6-Trisulfosäure und der 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure entstehen. Ihre Menge ist für uns wesentlich. Wie wir bei der Besprechung der tabellarischen Versuchsübersicht sehen werden, ist sie bei erschöpfenden Sulfurierungen klein.

Die Zerlegung der leichtlöslichen Chloride in die Komponenten ist recht schwierig. Am besten eignet sich langsames Kristallisieren aus Benzol.

2. Gewinnung der mittellöslichen Chloride.

Der in kaltem Eisessig unlösliche Rückstand I enthält die mittel- und die schwerlöslichen Chloride. Diese wurden folgendermaßen getrennt: Ein gewogener Teil des Rückstandes wurde mit der vierfachen Menge Eisessig zum Sieden erhitzt und möglichst heiß filtriert. Beim Erkalten der Lösung kristallisieren die Chloride mittlerer Löslichkeit. In Lösung bleiben nur geringe Mengen. In 10 ccm Mutterlauge wurden folgende Mengen gefunden: 0,14 gr, 0,22 gr, 0,28 gr.

3. Gewinnung der schwerlöslichen Chloride.

Bei der Filtration des heißen Eisessigs blieb gewöhnlich ein Rückstand II, der einen Schmelzpunkt von 250—260° hatte. Durch geringe Reinigung, z. B. Waschen mit Benzol, erhielt man das reine Chlorid der 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure vom Schmelzpunkt 261—262°. Es ist die einzige schwerlösliche Komponente, die gefunden wurde.

Trachtet man speziell dieses schwerlösliche Produkt zu bestimmen, so laugt man den erwähnten Rückstand I mit der 20fachen Menge kaltem Benzol aus. Man erhält als

Rückstand II das reine 1, 3, 5, 7-Tetrasäurechlorid vom Schmelzpunkt 261—262°.

Die zwei andern bekannten Tetrasulfosäurechloride sind in Benzol ebenfalls schwerlöslich. Sie konnten aber nie beobachtet werden.

Beispiele von Chloridanalysen.

Wir beschreiben hier nur zwei solche Analysen. Im übrigen sei auf die folgende Tabelle verwiesen, welche die Resultate einer Versuchsreihe enthält.

1. Analyse des Rohchlorides eines nach Sulfurationsmethode I erhaltenen Natriumsalzes.

Es wurden 20 gr Natriumsalz wie erwähnt mit Phosphor-pentachlorid behandelt. Rohchlorid wurde 17 gr vom Schmelzpunkt 170—175° erhalten. Die theoretische Ausbeute für 20 gr Na-Salz ist 19,5 gr Chlorid.

Die 17 gr wurden mit 30 ccm kaltem Eisessig angeteigt und während einer halben Stunde oft gerührt. Durch Filtration erhielt man im Eisessig die leicht löslichen Chloride, sowie den Rückstand I, bestehend aus den Produkten mittlerer und schwerer Löslichkeit. Er betrug 14 gr und hatte einen Schmelzpunkt von 185°.

Die Eisessiglösung wurde mit Wasser verdünnt. Dabei schieden sich 2,5 gr leichtlösliche Chloride aus. Durch langsames Kristallisieren aus Benzol, sowie aus Eisessig-Ligroïn wurde ein Chlorid vom Schmelzpunkt 148—149° isoliert. Es entspricht dies dem 1, 3, 5-Trisulfosäurechlorid.

Der Rückstand I (14 gr) wurde mit 60 ccm heißem Eisessig ausgelaugt. Man erhielt den unlöslichen Rückstand II vom Schmelzpunkt 250°. Durch Waschen mit etwas Benzol stieg dieser auf 261—262°. Erhalten wurden 0,8 gr. Aus Nitrobenzol erhielt man die bekannten würfelähnlichen Kristalle des 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäurechlorides.

Aus der heißen Eisessiglösung kristallisierten beim Erkalten 10 gr einer Verbindung vom Schmelzpunkt 190—191°. Es war das Chlorid der 1, 3, 6-Trisulfosäure.

2. Analyse des Rohchlorides eines Natriumsalzes, das nach Sulfurationsmethode II erhalten wurde.

Aus 20 gr Natriumsalz wurden 14 gr Rohchlorid erhalten. Die geringe Ausbeute hängt mit der sehr schwierigen Chlorierbarkeit der 1, 3, 5, 7-Tetrasäure zusammen. Es gelang uns beim Chlorieren von reinem tetrasulfosaurem Natrium nie mehr als 60 % der theoretischen Ausbeute zu erhalten. Wie wir aber sehen werden, entsteht nach Sulfurierungsmethode II hauptsächlich diese 1, 3, 5, 7-Säure.

Die 14 gr Rohchlorid hatten einen Schmelzpunkt von 215—228°. Sie wurden wie erwähnt mit kaltem Eisessig ausgelaugt. Aus der Eisessiglösung schieden sich beim Verdünnen mit Wasser 1,7 gr leichtlösliche Sulfochloride aus. Sie schmolzen bei 100—120°.

Der Rückstand I betrug 11,8 gr vom Schmelzpunkt 235—238°. Er wurde mit 40 ccm heißem Eisessig ausgezogen. Als Rückstand II wurden 8,2 gr vom Schmelzpunkt 261—262° erhalten (1, 3, 5, 7-Tetresäurechlorid).

Aus der heißen Eisessiglösung kristallisierten beim Erkalten 2,2 gr rhombischer Kristalle vom Schmelzpunkt 185—187°. Es war etwas verunreinigtes 1, 3, 6-Trichlorid.

Bemerkungen zur folgenden Tabelle.

Die Tabelle gibt eine Übersicht über eine Anzahl solcher Sulfosäurechloridanalysen. Dabei sind die Sulfurierungen 1 und 2 nach den Sulfurationsmethoden I und Ia, die Sulfurierungen 3 und 4 nach den Methoden II und IIa ausgeführt worden. Die Sulfurierungen 1 und 3 sind nicht erschöpfend, 2 und 4 hingegen sind erschöpfend.

Sulfiermethode No.	Physikalische Beschaffenheit d. Sulfiergem.	Menge des angewandten Na-Salzes	Chlorierungs- Zeit	Rohchlorid	Rohchlorid Schmelzpunkt	Ausbeute an		In 30 ccm kalte Essig löslicher Teil	Schmelzpunkt der leichtlös. Chloride	Qualität der leichtlöslichen Chloride
						1,3,6-Chlorid	1,3,5,7-Chlorid			
		gr		gr	Grad	%	%	%	Grad	
I Nicht erschöpf.	1. flüssig	20,0	9 Std.	17,0	170—175	5,1	54,8	15,4	110—120	Isoliert: Chlorid v. Schmelzpt. 147—148°
	2. "	"	"	17,0	170—173	4,1	51,5	12,8	—	Isoliert: Chlorid Schmelzpt. 147—148°
	3. "	18,4	"	16,3	170—178	5,6	50,0	12,7	—	Isoliert: Prismen Schmelzpt. 158—160°
I a Erschöpfend	4. kristallin	20,0	"	17,5	184—186	17,2	52,0	5,6	—	—
	5. "	"	"	16,5	184—186	19,5	52,1	5,6	155—160	Isoliert: Chlorid Schmelzpt. 147—148°
	6. "	"	"	16,5	182—183	19,4	52,3	3,6	145—150	—
II Nicht erschöpf.	7. Stark kristallin	"	"	18,3	162—165	33,8	ca. 13,0	21,0	—	—
	8. Sehr stark kristallin	"	"	12,5	210—225	40,0	ca. 12,0	6,6	95—105	—
II a Erschöpfend	9. "	"	18 Std	14,5	215—228	42,1	ca. 11,3	8,7	110—120	—

Die Chlorierungszeit ist stets 9 Stunden, ausgenommen beim letzten Versuche, wo, um die Tetrasulfosäure möglichst quantitativ zu chlorieren, 18 Stunden erwärmt wurde. Die Rohchloridausbeuten sind 90—70 %. Sie sind niedrig bei den Sulfurierungsprodukten, die viel 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure enthalten (Sulf. 4). Die Schmelzpunkte der Rohchloride sind bei den Sulfurierungen 1 und 2 170—175° resp. 184—186°. Das Hauptprodukt bei diesen Versuchen ist das 1, 3, 6-Trisulfosäurechlorid. Bei der Sulf. 4 ist der Rohchloridschmelzpunkt 210—225°; 215—228°. Hier ist das Hauptprodukt das Tetrasäurechlorid vom Schmelzpunkt 261—262°. Die Sulfurierung 3 zeigt einen sehr tiefen Rohchloridschmelzpunkt (162—165°). Sie wurde nach 2stündigem Erhitzen auf 150° abgebrochen. Sie ist also gar nicht erschöpfend sulfuriert, was auch aus der großen Menge der Nebenprodukte ersichtlich ist (Kolonne 8: 21 % Nebenprodukte).

Die Ausbeuten an 1, 3, 5, 7-Tetrasäurechlorid (Kolonne 6) steigen von Sulf. 1 (5 %) bis Sulf. 4 (42 %). Es ist zu beachten, daß sie bei den erschöpfenden Sulfurierungen größer sind als bei den entsprechenden nicht erschöpfenden Versuchen. Wir sehen, daß beim Arbeiten nach der Sulfurationsmethode II die Tetrasulfosäure stark vorherrscht.

Das 1, 3, 6-Trichlorid dagegen (Kolonne 7) ist beim Arbeiten nach Methode I vorherrschend, und zwar nimmt die Ausbeute dieses Produktes nicht ab, wenn mit großem Oleumüberschuß gearbeitet wird. (Vergl. Sulf. 1 und 2.) Es ist dies ein Beweis für den Endproduktcharakter der entsprechenden Trisulfosäure.

Die Kolonne 8 enthält die Nebenprodukte, die außer den zwei Endprodukten entstehen. Wir sehen, daß die Mengen bei den erschöpfenden Sulfurierungen 2 und 4 gering sind, und im Vergleich mit den nicht erschöpfenden Versuchen 1 und 3 stark zurückgegangen sind. Die erschöpfenden Sulfurationen ergeben fast ausschließlich die nach der Arm-

strong'schen Regel möglichen Endprodukte, die 1, 3, 6-Säure und die 1, 3, 5, 7-Säure.

In der Kolonne 10 finden sich einige Produkte, die aus den leichtlöslichen Chloridgemischen isoliert wurden. Es sind: Das Chlorid der 1, 3, 5-Trisulfosäure vom Schmelzpunkt 147—148° und das Chlorid der 2,7-Disulfosäure vom Schmelzpunkt 158—160°.

Herstellung und Analyse des Baryumsalzes der Tetrasulfosäure, die sich bei unsern Versuchen bildete und Vergleich mit der Senhoferschen Tetrasulfosäure.

Es schien uns von Interesse, unsere Tetrasulfosäure mit der Senhofer'schen zu vergleichen. Senhofer hat das Ba-Salz seiner Verbindung besonders eingehend studiert. Er beschreibt es als in langen, abgestumpften Prismen kristallisierend und erwähnt seinen wechselnden Kristallwassergehalt. Er findet Werte zwischen 7 und 15 Molekülen. Er bemerkt ferner, daß sich die Kristalle in Bezug auf das Verwittern sehr verschieden verhalten. Gewisse Kristallisationen verwittern rasch vollständig, andere teilweise, während andere sich nicht verändern.

Um das Ba-Salz unserer Säure zu erhalten, wurden die kristallinen Sulfosäuren der Sulfurationsmasse von der Mutterlauge getrennt und der mit konz. Schwefelsäure gewaschene weiße Nadelkuchen in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat neutralisiert.

Die Lösung der Baryumsalze wurde bei einer konstanten Temperatur von 35° der Kristallisation unterworfen. Es resultierten als Hauptfraktion derbe, körnige Kristalle mit sechseckigen Begrenzungsflächen, die oft Zwillinge bildeten. Bei gewissen Versuchen wurden Körner von 5 mm Durchmesser erhalten, während bei andern die mikroskopische Beobachtung die ausschließliche Anwesenheit der Sechseckflächner ergab. Die Kristalle waren vollständig luftbeständig.

Die Kristalle wurden analysiert.

1. Kristallwasserbestimmung:

Die Ba-Salze wurden bei 150—160° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Substanz	Wasserverlust	Prozente	Moleküle
2,6438 g	0,4211 g	15,92	7,6 %
0,6193 g	0,0996 g	16,08	7,7 %
Berechnet für $C_{10}H_4(SO_3)_4Ba_2 + 8H_2O$			16,86 %

2. Baryumbestimmungen:

Das Baryum kann sowohl durch Fällen mit Schwefelsäure, als durch Verkohlen, Glühen und Abrauchen mit konz. Schwefelsäure bestimmt werden.

Substanz (wasserfrei)	BaSO ₄	Ba
0,8268 g	0,5354 g	38,11 %
0,6480 g	0,4192 g	38,06 %
Berechnet für $C_{10}H_4(SO_3)_4Ba_2$		38,22 %

Auf dieselbe Art erhaltene Baryumsalzlösung wurde bei 15—20° der Kristallisation unterworfen. Es kristallisierten 2—4 cm lange, glasklare, abgestumpfte Prismen. Sie verwitterten an der Luft und wurden undurchsichtig milchweiß. Unverwitterte Prismen wurden analysiert.

1. Kristallwasserbestimmung: Die Salze werden bei 200° getrocknet.

Substanz	Wasserverlust	Prozente	Moleküle
0,6462 g	0,1547 g	23,94	13,0 %

2. Baryumbestimmung.

Substanz (wasserfrei)	BaSO ₄	Ba
0,7420 g	0,4764 g	37,77 %
0,9075 g	0,5804 g	37,63 %

Berechnet für tetrasulfosaures Ba 38,22 %.

Es ist zu bemerken, daß die Ba-Salze bei 200° das Wasser nicht vollständig abgeben, sie entwickelten mit PCl₅ und POCl₃ stets HCl.

Die verschiedenen tetrasulfosauren Ba-Salze schienen wirklich auf zwei Tetrasäuren hinzuweisen.

Überführung der zwei Kristallformen in einander.

Es wurde versucht, da ein Bimorphismus der Salze vorliegen konnte, die zwei Formen ineinander überzuführen. Eine Lösung von tetrasulfosaurem Baryum wurde bei 35° im wenig gelüfteten Trockenschrank sehr langsam verdampft. Es schieden sich mikroskopische, sehr schön ausgebildete Sechseckflächnerkristalle ab. Bei strenger Einhaltung der Temperatur war das Bild einheitlich. Eine Probe I wurde lufttrocken hergestellt. Die Kristalle trübten sich bei wochenlangem Liegen an der Luft nicht. Zur Kristallwasserbestimmung wurde das Salz bis zur Gewichtskonstanz bei 160—170° getrocknet.

Substanz: 1,3140 gr ; Wasserverlust: 0,2098 gr ; Wassergehalt: 15,96 %.

Die Sechseckflächner wurden wieder gelöst und bei 15—20° der Kristallisation überlassen. Es bildeten sich einheitliche Prismenkristalle. Eine Probe II wurde untersucht.

Substanz: 1,8809 gr ; Wasserverlust: 0,4482 gr ; Wassergehalt: 25,8 %.

Es war damit erwiesen, daß das Baryumsalz unserer Tetrasulfosäure in zwei Formen kristallisierte, die sich kristallographisch und in Bezug auf Kristallwassergehalt unterscheiden.

Um die den Salzen zu Grunde liegende Tetrasulfosäure zu identifizieren, wurden die vorhin erwähnten Baryumsalze in die Natriumsalze verwandelt, und diese mit Phosphorpentachlorid in die Sulfochloride überführt. Es wurden in beiden Fällen Rohsulfochloride erhalten, die einen Schmelzpunkt von annähernd 250° zeigten, der bei geringem Waschen mit Benzol auf 261—262° stieg. Es handelte sich also um die 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure, die gleiche Säure, die Senhofer zum ersten Male herstellte, und die auch seinem Baryumsalze zu Grunde lag. Er hatte aber Mischungen der beiden Kristallformen analysiert. Er erhielt deshalb die

wechselnden Kristallwasserwerte, sowie die ungleichen Verwitterungserscheinungen bei verschiedenen Kristallen.

Herstellung der 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure aus 3, 7-(2, 6-) disulfosauren Salzen.

Nach dem schon erwähnten D. R. P. 79 054 erhält man beim Behandeln von 3, 7-disulfosauren Salzen mit Oleum bei einer Temperatur von 260° eine einheitliche Tetrasulfosäure. Es interessierte uns die Identität dieser Tetrasulfosäure mit dem von uns aus dem Sulfurationsgemisch isolierten Produkt festzustellen. 50 gr scharf getrocknetes Kalziumsalz der 3, 7-Disulfosäure wurden in 90 gr Monohydrat gelöst und 60 gr 64%iges Oleum zugegeben. Die Mischung wurde nach der Patentvorschrift erst vier Stunden auf 90° und dann vier Stunden auf 250—260° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden wie gewohnt in die Natriumsalze verwandelt, und diese chloriert. 4 gr Na-Salz wurden mit 16 gr PCl_5 und 12 gr POCl_3 während neun Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Erhalten wurden 2,7 gr Rohchlorid vom Schmelzpunkt 246—247°. Beim Waschen mit Benzol lösten sich 0,2 gr und es blieben 2,5 gr vom Schmelzpunkt 261—262°. Die Ausbeute ist 63 % der Theorie. Wir ersehen daraus die Übereinstimmung unserer Tetrasulfosäure mit der nach obiger Vorschrift erhaltenen.

Verhalten der Tetrasulfosäure bei der Nitrirung.

Es war von Interesse zu wissen, ob sich die Tetrasulfosäure beim Behandeln mit Salpetersäure verändert. Es wäre denkbar, daß eine oder mehrere Sulfogruppen durch Nitrogruppen ersetzt würden, was z. B. im Benzolkern eintritt (Pikrinsäure). Verdünnte Nitriergemische wurden deshalb mit Baryumcarbonat neutralisiert und die Baryumsalze fraktioniert kristallisiert. Es schieden sich zuerst die warzenförmigen, nitrotrisulfosauren Salze aus. Aus den letzten Mutterlaugen erhielt man jedoch lange, prismenförmige Kri-

stalle. Der Nachweis von Stickstoff war negativ. Sie wurden analysiert.

1. Kristallwasserbestimmung: Die Salze wurden bei 150—160° getrocknet.

Substanz	Wasserverlust	Wassergehalt
1,2801 g	0,3134 g	24,48 %
0,7975 g	0,1911 g	23,96 %

2. Baryumbestimmung: Das Baryum kann mit Schwefelsäure gefällt werden oder das Salz verkohlt und geglüht, und der Glührückstand mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Man erhielt übereinstimmende Resultate.

Subst. (wasserhalt.)	Subst. wasserfrei	BaSO ₄	Ba-gehalt
0,8637 g	0,6523 g	0,4161 g	37,59 %
0,6665 g	0,5033 g	0,3206 g	37,49 %
	0,5685 g	0,3627 g	37,54 %

Die Baryumgehalte sind etwa 0,5 % tiefer als der für tetrasulfosaures Baryum berechnete Wert (38,22 %). Es rührt das daher, daß das Kristallwasser nicht vollständig auszutreiben ist. Nehmen wir einen Kristallwassergehalt von 14 Molekülen (25,95 %) an, so erhalten wir folgende Baryumwerte:

38,34 % ; 38,23 %

Berechnet für C₁₀H₄(SO₃)₄Ba₂ 38,27 %.

Die aus dem Nitriergemisch erhaltenen Baryumsalze wurden zur weiteren Untersuchung in die Natriumsalze verwandelt und diese chloriert.

3 gr Na-Salz wurden mit 12 gr PCl₅ und 10 gr POCl₃ während 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und daraus 2 gr Rohchlorid vom Schmelzpunkt 216° erhalten. Nach dem Waschen mit Benzol blieb 1 gr reines Chlorid vom Schmelzpunkt 261—262°. Ausbeute ca. 35 % der Theorie. Wir sehen daraus, daß sich die Tetrasulfosäure im Nitriergemisch unverändert findet.

Über die kristallinen Sulfosäuren des Sulfuriergemisches.

In einigen Patenten, die von der Darstellung der Naphthalintetrasulfosäure handeln, wird von derben Kristallen gesprochen, die das Sulfiergemisch durchsetzen. Wir machten bei unsern Sulfurationen die Beobachtung, daß gewisse Versuche schnell, oft schon bei 160° erstarrten, während viele erst bei langem Stehen oder andere gar nicht kristallin wurden. Es war von Interesse, die Natur dieser Kristalle zu kennen; denn gewisse sehr reichliche Ausscheidungen deuteten darauf hin, daß auch andere Produkte, nicht nur die Tetrasulfosäure diese Kristallisationsfähigkeit haben. Es zeigte sich, daß die einmal ausgeschiedenen Kristallnadeln in Schwefelsäure von 93 % schwer löslich waren. Die kristalline Sulfuriermasse wurde über Asbest abgenutscht und mit Säure genannter Konzentration nachgewaschen. Der rein weiße Nadelkuchen wurde in Wasser gelöst und durch Kalken und Behandeln mit Soda in die Natriumsalze verwandelt. Einige dieser Natriumsalze wurden chloriert.

1. 10 gr Na-Salz ergaben 8,2 gr Rohchlorid vom Schmelzpunkt $170-175^{\circ}$. Daraus wurden isoliert:

2,7 gr Tetrasäurechlorid vom Schmelzpunkt $261-262^{\circ}$ und 4,2 gr Trichlorid vom Schmelzpunkt $190-191^{\circ}$.

2. 10 gr Na-Salz einer andern Sulfurierung ergaben 6,5 gr Rohchlorid. Davon waren 0,8 gr Tetrasäurechlorid vom Schmelzpunkt $261-262^{\circ}$ und 5 gr Trichlorid vom Schmelzpunkt $190-191^{\circ}$.

Wir ersehen daraus, daß sich auch die Trisulfosäure kristallin ausscheiden kann.

Über den Endproduktcharakter der 1, 3, 6-Trisulfosäure.

Um den Endproduktcharakter der 1, 3, 6-Trisulfosäure noch sicherer festzustellen, wurden reine 3, 6-disulfosaure Salze hergestellt und diese mit viel überschüssigem Oleum während fünf Stunden bei 160° sulfuriert. Das Reaktions-

produkt wurde auf die gewohnte Art in die Gesamtnatriumsalze verwandelt und diese der Chlorierung unterworfen. Man erhielt ein Rohchlorid, das den Schmelzpunkt 190—191° hatte und dem reinen 1, 3, 6-Trichlorid entsprach. Wären bei der Sulfurierung irgendwelche Nebenprodukte entstanden, so hätten ihre Chlorierungsderivate das Rohchlorid verunreinigen müssen.

Über die Aussalzbareit von trisulfosaurem und tetrasulfosaurem Natrium.

Es ist bekannt, daß das Natriumsalz der 1, 3, 5, 7-Tetrasulfosäure aus konzentrierter Lösung aussalzbare ist. Über die Aussalzbareit des 1, 3, 6-trisulfosauren Natriums finden sich keine Angaben. Man wollte die Tetrasulfosäure auf diese Weise von den übrigen Sulfosäuren trennen. Ein diesbezüglicher Versuch ergab eine solche Menge Niederschlag, daß an dem alleinigen Vorhandensein der Tetrasäure gezweifelt werden mußte.

Eine Chlorierung zeigte, daß das ausgesalzene Produkt fast reines 1, 3, 6-trisulfosaures Salz war. Es wurden die Konzentrationen ermittelt, bei welchen sich die zwei Verbindungen aussalzen lassen. Tetrasulfosaures Natrium wurde aus Lösungen vom spez. Gew. 1,05, 1,15 und 1,18 ausgesalzen. 1, 3, 6-trisulfosaures Salz aus solchen vom spez. Gew. 1,115 und 1,130.

Die zwei Salze sind aus Lösungen gleicher Konzentration fällbar. Das tetrasulfosaure Salz fällt schnell, in gutgeformten Nadelchen aus. Das trisulfosaure Natrium scheidet sich nach und nach in undeutlichen Nadeln aus. So ausgesalzene trisulfosaures Salz wurde umkristallisiert, und chlornatriumfrei hergestellt. Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Kristallwasserbestimmung: Das Salz wurde bei 160—170° getrocknet.

Substanz	Wasserverlust	Prozente	Moleküle
0,8857 g	0,1483 g	16,74	4,83 %
0,7244 g	0,1199 g	16,55	4,8 %

2. Natriumbestimmung: Das Salz wurde verkohlt, ge-
glüht, mit H_2SO_4 abgeraucht, und durch Zugabe von Ammon-
salzen die Bisulfate in Sulfate übergeführt.

Substanz wasserfrei	Na_2SO_4	Na
0,7179 g	0,3474 g	15,68 %
0,4982 g	0,2471 g	16,05 %
Berechnet für $C_{10}H_5(SO_3Na)_3$ 15,89 %.		

Über die 1, 3, 6, 8-Nitrosulfosäure. Herstellung der freien Säure.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß das Nitrier-
gemisch bei gewisser Verdünnung mit Wasser breiartig er-
starrte, indem sich die Nitrosulfosäure in haarfeinen Nadel-
chen ausschied. Ein Nitriergemisch, bestehend aus 64 gr
Naphtalin, 100 gr Monohydrat, 230 gr Oleum, 64%ig, und
46 gr HNO_3 vom spez. Gew. 1,40 wurde mit 140 ccm Wasser
versetzt. Die Masse erstarrte beim Abkühlen. Durch Ab-
nutschen und Pressen erhielt man einen gelben Kuchen der
freien Nitrosäure. Durch mehrmaliges konzentriertes Lösen
und Fällern durch Sättigen mit Salzsäuregas erhielt man die
Säure schwefelsäurefrei in fast weißen Nadelchen. Im
Vakuum über $CaCl_2$ und CaO erhielt man sie salzsäurefrei
als fast weiße Masse. Sie ist hygroskopisch und zerfließlich
an der Luft. Sie bindet Kristallwasser, das sie im Vakuum
teilweise abgibt. Der Wasser- resp. Säuregehalt kann durch
Titrieren mit Natronlauge bestimmt werden. Methylorange
diente als Indikator. Es ergaben sich folgende Werte:

1. Titration einer frisch hergestellten Säure:

1,8298 gr Substanz in 100 ccm Wasser gelöst brauchten
51,5 ccm $n/5$ NaOH. Daraus berechnet sich ein Gehalt an
Nitrotrisulfosäure von 1,418 gr. Die Säure ist 77,49%ig.
Zur Kontrolle dieses Resultats wurden 40 ccm obiger Lösung
mit Bleicarbonat neutralisiert und das an die Nitrosäure
gebundene Blei bestimmt.

Gefunden $PbSO_4$ 0,6150 gr. Dies ergab einen Säure-
gehalt von 76,3 %.

2. Titration einer im Exsiccator aufbewahrten Säure:
 Substanz 1,011 gr. Verbrauchte $\frac{n}{5}$ NaOH 30,69 ccm.
 Daraus berechnet sich ein Säuregehalt von 83,5 %.

Verhalten der freien Nitrotrisulfosäure beim Kochen in wäßriger und salzsaurer Lösung.

2 gr freie Säure in 50 ccm Wasser gelöst wurden fünf Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Freie Schwefelsäure oder Salpetersäure konnten nicht nachgewiesen werden. Dieselbe Lösung wurde mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt und weitere fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Die Prüfung auf die freien Säuren war negativ.

Ebenso wurde nitrotrisulfosaures Baryum in verdünnter salzsaurer Lösung gekocht. Auch hier trat keine Hydrolyse ein. Die 1, 3, 6, 8-Nitrotrisulfosäure ist also unter den erwähnten Bedingungen beständig.

Salze der 1, 3, 6, 8-Nitrotrisulfosäure.

1. Bleisalz. Durch Neutralisieren einer Lösung von Nitrosulfosäure mit Bleicarbonat wurde diese in das Bleisalz übergeführt. Es bildet orangegelbe, derbe, kurze Nadeln, die warzig verwachsen sind. Es enthält Kristallwasser, das es an der Luft und im Exsiccator teilweise verliert.

Kristallwasserbestimmung:

1. Nicht verwittertes Bleisalz, bei 150° getrocknet.

Substanz	Wasserverlust	Prozente	Moleküle
1,4242 g	0,2364 g	16,60	8,00 %
3,3247 g	0,5617 g	16,89	8,20 %

2. Lufttrockenes Bleisalz:

4,6240 g	0,4506 g	9,74	4,30 %
----------	----------	------	--------

3. Im Exsiccator aufbewahrtes Salz:

3,6966 g	0,1952 g	5,28	2,22 %
3,5577 g	0,1904 g	5,35	2,30 %

Bleibestimmung:

Substanz (wasserfrei)	PbSO ₄	Pb
1,6769 g	1,0368 g	42,22 %
1,5232 g	0,9477 g	42,47 %
1,8688 g	1,1633 g	42,51 %
Berechnet für [C ₁₀ H ₄ NO ₂ (SO ₃) ₃] ₂ Pb ₃ 43,10 %.		

2. Baryumsalz. Es wurde, wie das Bleisalz, durch Neutralisieren einer Lösung der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten. Es kristallisiert in gelben, halbkugeligen, warzenförmigen Gebilden. Es enthält Kristallwasser und verwittert schnell.

Kristallwasserbestimmung:

Unverwittertes Salz, bei 150° getrocknet.

Substanz	Wasserverlust	Prozente	Moleküle
0,6704 g	0,1267 g	18,89 %	8,00

Lufttrockenes Salz:

0,8495 g	0,1037 g	12,21 %	4,77
1,1753 g	0,1371 g	11,66 %	4,50

Im Exsiccator getrocknetes Salz:

2,7938 g	0,2684 g	9,60 %	3,61
1,3926 g	0,1243 g	8,93 %	3,33
2,1435 g	0,2078 g	9,69 %	3,66

Baryumbestimmung:

Substanz (wasserfrei)	BaSO ₄	Ba
1,3506 g	0,7582 g	33,03 %
1,1312 g	0,6330 g	32,96 %
0,5443 g	0,3082 g	33,31 %
Berechnet für [C ₁₀ H ₄ NO ₂ (SO ₃) ₃] ₂ Ba ₃ 33,44 %.		

Natriumsalz: Durch Versetzen der Ba-Salzlösung mit der notwendigen Menge Soda wurde das Natriumsalz erhalten. Es kristallisiert in derben, orangegelben Nadeln bis Prismen. Es enthält Kristallwasser und ist luftbeständig.

Kristallwasserbestimmung:

Substanz	Wasserverlust	Prozente	Moleküle
1,0687 g	0,1999 g	18,70	6,11 %
1,0689 g	0,1984 g	18,56	6,05 %

Natriumbestimmung: Das Natrium wurde durch vorsichtiges Verkohlen des Salzes und durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat bestimmt. Eventuell gebildetes Bisulfat wurde durch schwaches Glühen mit Ammonsalz in Sulfat übergeführt.

Substanz (wasserfrei)	Na ₂ SO ₄	Na
0,5672 g	0,2535 g	14,47 %
0,9414 g	0,4233 g	14,56 %
Berechnet für C ₁₀ H ₄ NO ₂ (SO ₃ Na) ₃		Na 14,40 %

Anilinsalz der Nitrotrisulfosäure 1, 3, 6, 8.

Durch Neutralisieren einer Lösung der freien Nitrotrisulfosäure mit Anilin erhält man dieses Salz. Es läßt sich aus Wasser umkristallisieren. In Alkohol ist es leicht, in Äther schwer löslich. Es kristallisiert in haarfeinen, zentrisch gruppierten, weißen Nadelchen, und bindet 2½ Moleküle Wasser.

Kristallwasserbestimmung: Das Salz wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 110—120° getrocknet.

Substanz	Wasserverlust	Prozente	Moleküle
0,8139 g	0,0531 g	6,52	2,66 %
0,6909 g	0,0453 g	6,55	2,72 %
0,8416 g	0,0515 g	6,12	2,50 %

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

N	C	H
7,71 %	45,71 %	4,43 %
7,87 %	45,79 %	4,62 %
Berechnet für C ₁₀ H ₄ NO ₂ (SO ₃ H) ₃ (C ₆ H ₅ NH ₂) ₃ + 2½ H ₂ O		
7,60 %	45,59 %	4,48 %

Lebenslauf.

Ich, Fritz Schmid, Sohn des Friedrich Schmid von Erlinsbach (Aargau) und der Barbara, geb. Rhyner, von Buchs (Rheintal), wurde am 5. Juli 1891 in Olten geboren. Ich besuchte Primar- und Bezirksschule in Olten und die technische Abteilung der Kantonsschule in Aarau. Dann widmete ich mich dem Studium der Chemie an der chemischen Abteilung der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich, an der ich im Jahre 1914 das Diplom erwarb. Ich begann dann bei Prof. Cérésolle eine Promotionsarbeit aus dem Azofarbengebiet, die ich aber nicht vollendete. Im Herbst 1915 ging ich nach Italien, wo ich als Betriebschemiker tätig war. Im Frühjahr 1919 kehrte ich an die Eidg. Technische Hochschule zurück, und arbeitete seither unter der Leitung von Prof. Dr. Fierz an der vorliegenden Untersuchung.
