

Zur Kenntnis der Anthracensulfosäuren

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
PETER STUKER
dipl. ing. chem.
aus Bowil (Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey

1 9 4 7

City-Druck AG., Zürich 1

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN

Leer - Vide - Empty

Vorliegende Arbeit wurde im technisch-chemischen Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ,

unter dessen Leitung ich arbeitete, danke ich herzlich für das rege
Interesse, das er meiner Arbeit jederzeit entgegenbrachte.

Leer - Vide - Empty

THEORETISCHER TEIL

Allgemeines über Anthracensulfosäuren

Für die Darstellung der Anthracensulfosäuren kommen zwei Methoden in Frage, nämlich die Reduktion von Anthrachinonsulfosäuren und die direkte Sulfurierung der Anthracens.

Bei der Direktsulfurierung des Anthracens erhält man komplizierte Gemische der verschiedensten Disulfosäuren neben wenig Monosulfosäuren. Diese Gemische sind nur sehr schwer und mit erheblichen Verlusten trennbar. Unter diesen Verhältnissen ist es nicht erstaunlich, daß die Direktsulfurierung bis jetzt nicht befriedigte¹.

Die Reduktion von Anthrachinonsulfosäuren zeigte dagegen schon früh gute Resultate. Liebermann² hat erstmals 2-Anthrachinonsulfosäure mit Jodwasserstoff und Phosphor reduziert. Später³ wurde sehr erfolgreich mit Zinkstaub und Ammoniak gearbeitet, und als dritte Reduktionsmethode führte Liebermann⁴ die Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser ein.

Als sehr einfach und zweckmäßig erwies sich die Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak, wobei die Ausbeuten merklich gesteigert werden können, wenn man den käuflichen Zinkstaub (ca. 70%ig) durch Auskochen mit Sodalösung reinigt. Der verwendete Ammoniak soll nicht stärker als etwa 20%ig sein, da sonst bei zu energischer Reaktion Sulfogruppen abgespalten werden können.

Gute Resultate ergeben die Vorschriften von Schmidt⁵ für Monosulfosäuren und von Lampe⁶ für Disulfosäuren.

Schmidt gibt an: Werden 30 g Anthrachinon-1-monosulfosaures Kalium mit 500–700 cm³ 20%igem Ammoniak und 70 g Zinkstaub 10–12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, so wird die

¹ Linke, J. pr. (2) 11, 227 (1875) — Liebermann, B. 11, 1610 — Liebermann, B. 1, 187 — B. 8, 246 — DRP. 72226, Frdl. 3, 195 — DRP. 73961, Frdl. 3, 196 — DRP. 76250, Frdl. 4, 270 — DRP. 77311, Frdl. 4, 271 — DRP. 251695, Frdl. 11, 537 — Battegay, Bl. (4), 31, 910, Bl. (4), 33, 1667.

² Liebermann, B. 12, 189.

³ Liebermann, B. 15, 226, 852, 1807 — B. 37, 70 — B. 38, 2863.

⁴ Liebermann und Bischof, B. 13, 47 (1880).

⁵ Schmidt und Tust, B. 37, 70

⁶ Lampe, B. 42, 1413 (1909).

intensiv rote Lösung langsam entfärbt. Saugt man nun heiß ab, so kristallisiert aus dem Filtrat das Kaliumsalz der gebildeten Anthracen-1-monosulfosäure in fast farblosen Blättchen aus. Als Gefäß eignet sich am besten ein gewöhnlicher Rundkolben.

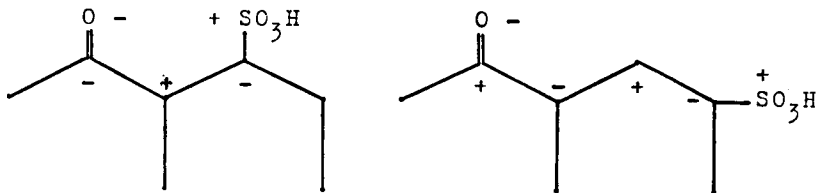
Die Angabe von Lampe lautet: 100 g Anthrachinondisulfosaures Kalium, 200–250 cm³ 20%iger Ammoniak, 750–800 cm³ Wasser und 100 g Zinkstaub wurden im offenen Kolben auf dem Wasserbad auf etwa 70° erhitzt. Nach 4 Stunden ist die tiefrote Farbe verschwunden und die Lösung wird vom Zinkstaub abfiltriert. Mit conc. Kaliumchloridlösung wird nun aus dem Filtrat das Anthracendisulfosaure Kalium ausgefällt. Ausbeute 70–80 %.

Auf diese Weise stellte ich aus den entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren die 1- und 2-Anthracenmonosulfosäuren und die 1-5-, 1-8- und 2-6-Anthracendisulfosäuren als Kaliumsalze her. Aus diesen Kaliumsalzen stellte ich dann über das Bariumsalz die freien Säuren und aus diesen, oder direkt aus den Kaliumsalzen, je nach den Löslichkeitsverhältnissen, eine Reihe weiterer Salze dar, welche eingehender untersucht wurden (siehe experimenteller Teil).

Die Verschiedenheit der Reduzierbarkeit der Anthrachinonsulfosäuren

Wenn man die Reduzierbarkeit der fünf vorliegenden Anthrachinonsulfosäuren klassifizieren will, ergibt sich folgendes Bild: 1- und 1-8- leicht reduzierbar, 1-5- sehr leicht, 2- schwer und 2-6- sehr schwer reduzierbar.

Dies läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die SO₃Me-Gruppe einen positiven Charakter aufweist. Durch abwechselungsweise Negativierung und Positivierung wird von der 1-ständigen Sulfogruppe aus der Kohlenstoff der C=O-Gruppe negativiert und damit die Bindung mit dem ebenfalls negativen Sauerstoff gelockert, also leichter aufspaltbar. Entgegengesetzt wirkt die Sulfogruppe in 2-Stellung, wo der Kohlenstoff der C=O-Gruppe positiviert wird und dadurch die C=O-Bindung schwerer aufspaltbar macht. Bei der 1-5- und 2-6-Anthrachinonsulfosäure wirkt sich diese Beeinflussung auf beide C=O-Gruppen aus, was sehr schön in Übereinstimmung steht mit den tatsächlich extremen Reduzierbarkeiten dieser zwei Disulfosäuren.



In gleicher Weise erklärt sich die weit überwiegende Bildung von Anthrachinon-2-sulfosäure bei der Sulfierung von Anthrachinon ohne Katalysatoren, wo der Sauerstoff der C = O-Gruppe den Wasserstoff in 2-Stellung positiviert und dadurch leichter durch die Sulfo-Gruppe ersetzbar macht.

Fluoreszenz

Alle genügend verdünnten wässrigen Lösungen der Anthracen-sulfosäuren und ihrer Salze fluoreszieren. Am deutlichsten ist diese Fluoreszenz sichtbar, wenn man in der Längsrichtung durch das Reagenzglas mit der Lösung gegen einen dunkeln Hintergrund blickt. Die Erscheinung ist um so intensiver, je heller das Tageslicht ist, und am intensivsten im direkten Sonnenlicht. Wegen dem Mangel an Ultraviolett ruft künstliche Beleuchtung keine Fluoreszenz hervor (abgesehen natürlich von künstlichen Ultraviolettlampen). Die Stärke der Fluoreszenz der wässrigen Anthracensulfosäure-Lösungen ist abhängig von der Temperatur und nimmt mit zunehmender Erwärmung ab, bis bei etwa 60° die Fluoreszenz verschwindet und auch für höhere Temperaturen verschwunden bleibt. Während dem Abkühlen wird die ganze Intensitätsskala in umgekehrter Richtung durchlaufen. Wird konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel benutzt, so treten dieselben Erscheinungen auf, mit dem Unterschied, daß die durch die Temperatur bedingte Grenze nahe dem Siedepunkt der Schwefelsäure gelegen ist und daß konzentrierte Sulfosäurelösungen auch fluoreszieren.

Beim sorgfältigen Vergleichen der Fluoreszenzfarben der verschiedenen Anthracenmono- und Anthracendisulfosäuren läßt sich feststellen, daß die sonst rein blaue Farbe bei den 2-ständige Sulfo-Gruppen enthaltende Säuren deutlich, aber schwach gegen Rötlich-violett verschoben erscheint.

Über die

1-, 2-, 1-5-, 1-8- und 2-6-Anthracensulfosäuren

Da die Anthracensulfosäuren noch sehr wenig bekannt sind, erschien es wünschenswert, diese Verbindungen einmal genauer zu charakterisieren.

Die freien Sulfosäuren wurden über die reinen Bariumsalze durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure dargestellt¹. Man kann sie aber auch durch Verseifen der reinen Sulfo-

¹ *Krebsler*, Diss. ETH. 1925, S. 27.

chloride gewinnen. Die Anthracensulfosäuren sind sehr starke Säuren, schon die Monosulfosäuren sind so stark dissoziiert wie Schwefelsäure. Sie lassen sich schwer umkristallisieren aus sehr konzentrierten wässrigen Lösungen, leichter dagegen aus etwa 12%iger Salzsäure oder aus Eisessig, der mit etwa der doppelten Menge dem Kristallwassergehalt entsprechenden Wasser verdünnt wurde.

Nach den üblichen Methoden wurden die Sulfochloride, Sulfamide und Sulfanilide aus den Sulfosäuren oder ihren Salzen hergestellt.

Schmelzpunkte der freien Säuren und Derivate (korrigiert)

	1-	2-	1-5-	1-8-	2-6-
Freie Säure	145° z	—	—	—	—
Sulfochlorid	115° z	145°	221° z	330° z	241° z
Sulfamid	238° z	263° z	350° z	308° z	301° z
Sulfanilid	221°	201° z	264°	225°	191° z

(z = unter Zersetzung)

Diese Schmelzpunkte weisen gegenüber den wenigen in der Literatur schon vorhandenen zum Teil beträchtliche Unterschiede auf. Es ist klar, daß gerade die Schmelzpunkte unter Zersetzung, wobei diese schon weit unter dem eigentlichen Schmelzen beginnen kann, stark von äußeren Bedingungen abhängig sind (zum Beispiel die Art der Erhitzung) und darum immer mit kleineren oder größeren Fehlern behaftet sind.

Salze der

1-, 2-, 1-5-, 1-8-, und 2-6-Anthracensulfosäuren

Die Darstellung der Salze erfolgte je nach der Löslichkeit der gebildeten Verbindung nach zwei Methoden. Die schwerer löslichen wurden durch Umsatz der Kaliumsalzlösung mit der Lösung eines leichtlöslichen Metallsalzes gewonnen, wobei das Produkt gleich ausfiel oder doch rasch auskristallisierte. Die leichtlöslichen Salze wurden dargestellt durch Neutralisieren der Säurelösung mit dem entsprechenden Hydroxyd. Der Großteil dieser Produkte war kristallisiert, mit Ausnahme der sehr schwer löslichen Kalzium- und einigen anderen Salzen, die nur als feinstes Pulver erhalten wurden.

Kristallwassergehalte

Monosulfosäuren und Salze	1-	2-
$C_{14}H_9SO_3-H$	+ 2 H ₂ O	+ 3 H ₂ O
-Na	+ 3 ¹ / ₂ H ₂ O	wasserfrei
-K	+ 2 H ₂ O	+ 3 H ₂ O
(C ₁₄ H ₉ SO ₃) ₂ -Mg	+ 3 ¹ / ₂ H ₂ O	+ 2 ¹ / ₂ H ₂ O
-Ca	+ 4 ¹ / ₂ H ₂ O	+ ¹ / ₂ H ₂ O
-Ba	+ 3 H ₂ O	+ 3 H ₂ O
-Fe	+ 3 H ₂ O	+ 2 H ₂ O
-Ni	+ 2 H ₂ O	+ 3 ¹ / ₂ H ₂ O
-Mn	+ 2 H ₂ O	+ 2 ¹ / ₂ H ₂ O
-Pb	+ 2 H ₂ O	+ 1 H ₂ O
-Zn	+ 3 H ₂ O	+ ¹ / ₂ H ₂ O
-Cu	+ 3 H ₂ O	+ 2 H ₂ O

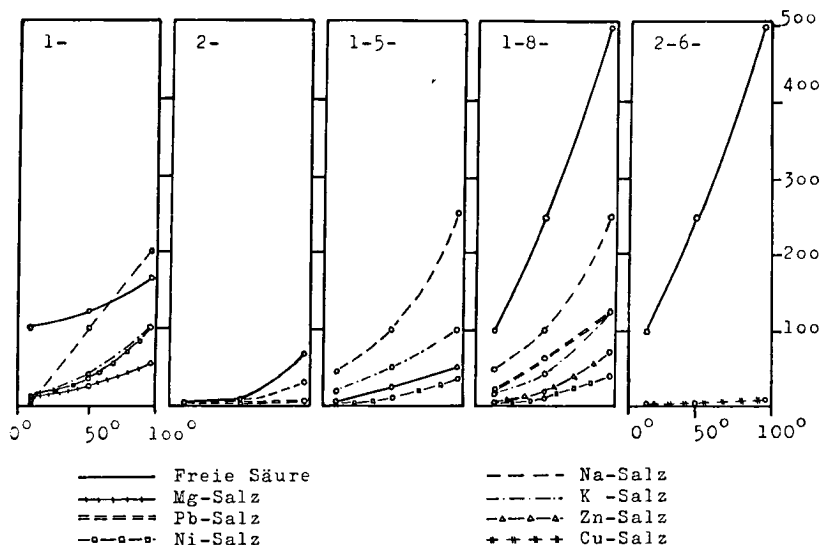
Ein Zusammenhang zwischen dem Kristallwassergehalt und der Löslichkeit der verschiedenen Anthracensulfosäuren Salze scheint nicht aufzutreten. Man kann jedoch feststellen, daß im allgemeinen extreme Werte für den Kristallwassergehalt bei solchen Salzen auftreten, welche sehr schwer löslich sind (vgl. die Löslichkeiten im nächsten Abschnitt).

Kristallwassergehalte

Disulfosäuren und Salze	1-5-	1-8-	2-6-
$C_{14}H_8(SO_3)_2-H_2$	+ 3 ¹ / ₂ H ₂ O	+ 3 H ₂ O	+ 4 H ₂ O
-Na ₂	+ 1 ¹ / ₂ H ₂ O	+ 4 H ₂ O	—
-K ₂	+ 3 H ₂ O	+ 3 H ₂ O	+ 6 ¹ / ₂ H ₂ O
-Mg	+ 2 ¹ / ₂ H ₂ O	+ 5 H ₂ O	—
-Ca	+ 2 H ₂ O	+ 6 H ₂ O	+ 1 H ₂ O
-Ba	+ 4 H ₂ O	+ 4 H ₂ O	+ 1 ¹ / ₂ H ₂ O
-Fe	+ 6 H ₂ O	+ 4 H ₂ O	+ 3 H ₂ O
-Ni	+ 4 H ₂ O	+ 2 ¹ / ₂ H ₂ O	—
-Mn	+ 4 H ₂ O	+ 4 H ₂ O	+ 4 H ₂ O
-Pb	+ 2 ¹ / ₂ H ₂ O	+ 4 H ₂ O	+ 2 H ₂ O
-Zn	+ 5 H ₂ O	+ 4 H ₂ O	—
-Cu	+ 3 ¹ / ₂ H ₂ O	+ 3 H ₂ O	+ 7 ¹ / ₂ H ₂ O

Die Löslichkeiten der Anthracensulfosäuren und ihrer Salze

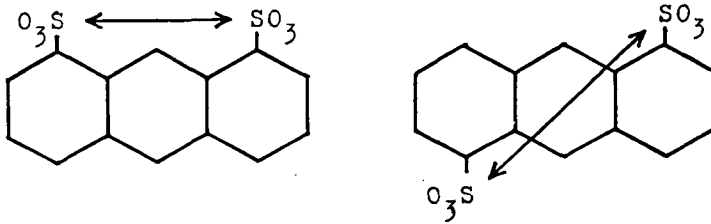
Angaben über die Bestimmung der Löslichkeiten finden sich im
experimentellen Teil.



Ordinate = Gramm Substanz in 1000 cm³ Wasser.
Abszisse = Temperatur.

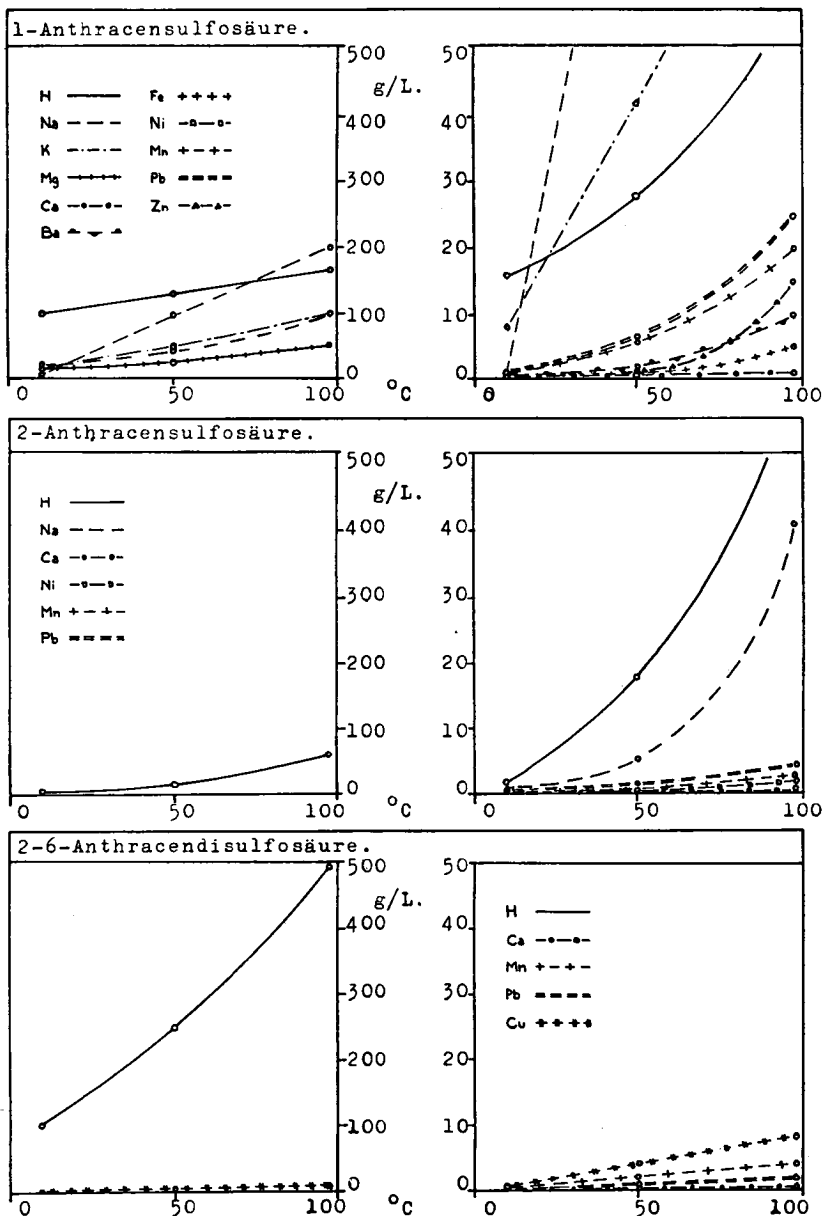
Bei der Gegenüberstellung der Löslichkeitskurven fällt zunächst auf, daß diejenigen Anthracensulfosäuren, welche die Sulfogruppen in 1-Stellung enthalten, viel besser wasserlöslich sind als die, welche in 2-Stellung substituiert sind. Deutlich ist auch die gesteigerte Löslichkeit der Disulfosäuren gegenüber den Monosulfosäuren, dagegen scheint die relative Schwerlöslichkeit der freien 2-Mono- und 1-5-Disulfosäure sehr merkwürdig. Ganz entgegen den Erwartungen ist auch die Tatsache, daß bei allen Anthracensulfosäuren die Kalziumsalze die schwerstlöslichen sind und nicht die Bariumsalze (wie zum Beispiel in der Naphthalinreihe). Es ist dadurch unmöglich, die freien Säuren aus den Kalziumsalzen darzustellen, da diese durchwegs viel schwerer löslich sind als Gips, das heißt im System Sulfosäure-Schwefelsäure-Kalzium-Wasser liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite des Kalziumsalzes der Sulfosäure.

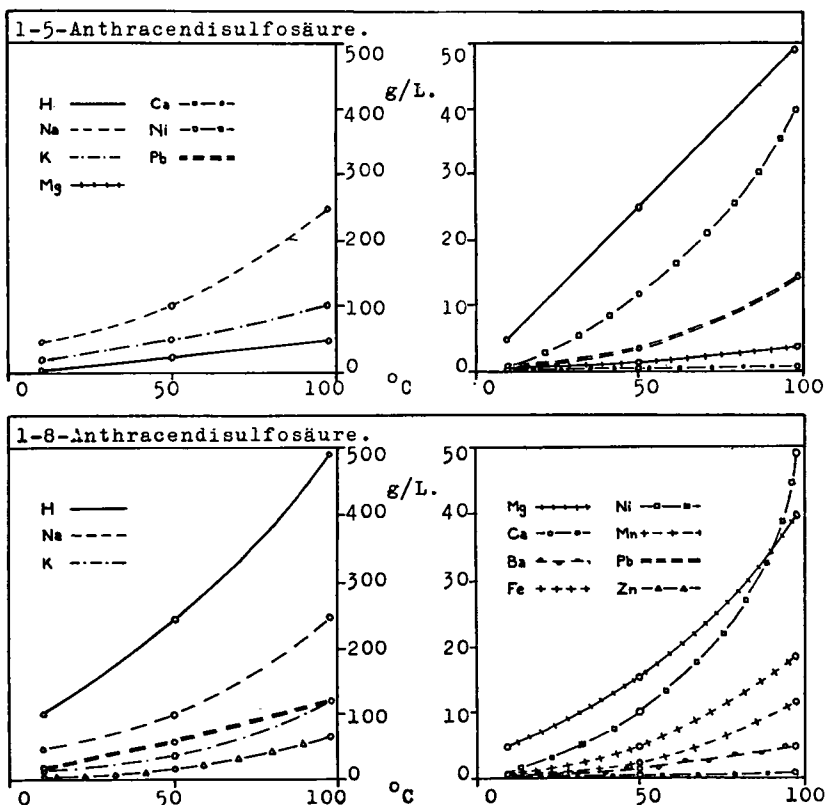
Interessant ist der Vergleich der Löslichkeiten der 1-5- und 1-8-Anthracendisulfosäuren als Salze der zweiwertigen Metalle. Die Salze der einwertigen Metalle dieser Säuren unterscheiden sich kaum in ihren Löslichkeiten; wenn aber zweiwertige Ionen zur Salzbildung herangezogen werden, so kommt deutlich zum Ausdruck, daß in der 1-8-Konfiguration die Valenzen im selben Molekül abgesättigt werden, wogegen dies wegen zu großem Abstand der 1- und 5-ständigen Sulfogruppen im andern Fall nicht möglich ist. Man könnte sich vorstellen, daß hier größere Molekülkomplexe gebildet werden, was auch die geringe Kristallisierfreudigkeit neben der schweren Löslichkeit erklärt.



Sehr deutlich ist dieser Effekt beim 1-5- und 1-8-Anthracendisulfosäuren Zink. Das 1-5-Zinksalz ist sehr schwer löslich und bildet ein feines weißes Pulver; im Gegensatz dazu ist das 1-8-Zinksalz sehr gut wasserlöslich und kristallisiert in schönen gelben Tafeln und Nadeln.

Übersicht über die Löslichkeiten der Anthracen- sulfosäuren und Salze



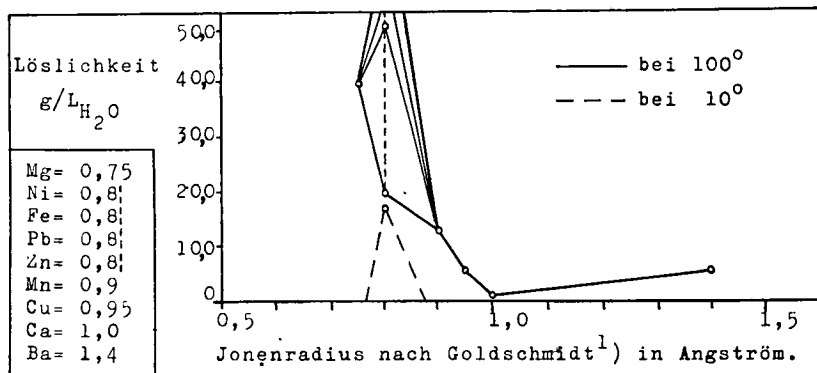


Da die Löslichkeiten sehr unterschiedlich sind, wurden für jede Anthracensulfosäure zwei verschiedene Koordinatensysteme angewendet. Auf der Abszisse wurde bei beiden die Temperatur von 0–100° C aufgetragen, auf der Ordinate die Menge gelöster Substanz in Gramm pro Liter Wasser, und zwar einmal bis 500 Gramm für die leichtlöslichen Stoffe und rechts daneben ein zehnmal kleinerer Maßstab, also bis 50 Gramm für die schwerlöslichen Salze.

Ein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und dem Kristallwassergehalt scheint nicht vorhanden zu sein. Im allgemeinen kann man jedoch feststellen, daß extreme Werte im Kristallwassergehalt (in beiden Richtungen) bei solchen Salzen auftreten, welche schwer löslich sind (zum Beispiel: bei der 2-Säure die Ca-, Zn-, Pb-Salze, bei der 2-6-Säure die K-, Cu-, Ca- und Ba-Salze).

Bei den Salzen der zweiwertigen Metalle der 1-8-Anthracendisulfosäure läßt sich eine gewisse Abhängigkeit der Löslichkeit vom Ionenradius des Kations feststellen. Wenn man diesen Zusammen-

hang graphisch darstellt, fällt sofort auf, daß bei einem Jonenradius von 0,8 Angström (im folgenden mit A bezeichnet) ein ausgesprochenes Maximum und bei 1,0 A ein ausgesprochenes Minimum der Löslichkeit auftreten. Man könnte sich vorstellen, daß gerade die Jonen mit einem Radius von 0,8 A besonders gut zwischen die zwei Sulfogruppen der 1-8-Anthracendisulfosäure «hineinpassen». Ob es sich hierbei um eine wirkliche Gesetzmäßigkeit handelt, kann natürlich aus dem vorliegenden Material nicht gesagt werden.



¹⁾ Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I-IX, Oslo 1923-1939.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Anthracensulfosäuren und ihrer Salze

Als Ausgangsmaterial dienen die technisch reinen Anthrachinonsulfosäuren, als Kaliumsalze vorliegend. Diese wurden mit Zinkstaub und Ammoniak reduziert.

100 g anthrachinonsulfosaures Kalium wurden mit 100 g Zinkstaub innig verrieben und in einem Rundkolben mit 250 cm³ 20%igem Ammoniak und 750 cm³ Wasser übergossen. Auf dem Wasserbad wurde dann auf etwa 80° erhitzt, bis die tiefrote Farbe verschwunden war. Bei den Anthrachinon-1-mono-, 1-5- und 1-8-disulfosäuren war dies in maximal vier Stunden erreicht, wogegen die 2-mono- und die 2-6-disulfosäure mehrere Tage erhitzt werden mußten. Die schmutzig graugelbliche Reduktionsmasse wurde nun heiß abgenutscht und das Filtrat auf 3–400 cm³ eingedampft. Die Monosulfosäuren fallen beim Erkalten sofort kristallisiert aus, dagegen müssen die Disulfosäuren mit gesättigter Kaliumchloridlösung ausgesalzen werden, da sonst nur ein kleiner Teil auskristallisiert. Die 2- und 2-6-Anthracensulfosäuren (Kaliumsalze) sind so schwer löslich, daß sie aus der Reduktionsmasse durch oft wiederholtes Auskochen gewonnen werden müssen. Sehr bewährt hat sich hierzu der Soxhlet-Apparat.

Die Reduktion verläuft also bei den Säuren mit der oder den Sulfogruppen in 1-Stellung viel besser als bei denen mit der Sulfogruppe in 2-Stellung (mindestens zehnfache Reduktionszeiten). Auch quantitativ liegen die Verhältnisse bei den 1-substituierten Produkten bedeutend günstiger: Sie liefern ohne weiteres Ausbeuten von 90–98 % der Theorie an Reinprodukt. Dagegen lassen sich bei den 2-substituierten nur mit Mühe und durch sorgfältiges Aufarbeiten der Reduktionsmassen Ausbeuten von 70 % oder wenig darüber erreichen. Es liegen nun die Kaliumsalze der Anthracensulfosäuren vor.

Zur Darstellung der freien Anthracensulfosäuren wurden aus den heißen Kaliumsalzlösungen die Bariumsalze durch einen geringen Überschuß an Bariumchloridlösung ausgefällt und durch Kühlen praktisch vollständig ausgeschieden. Die Bariumsalze wurden dann abgenutscht, mit möglichst wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Nun wurden sie in etwa der zehnfachen Menge Wasser

aufgeschlämmt und mit etwas mehr als der berechneten Menge 2 n-Schwefelsäure gekocht (berechnet: 1 g Bariumsalz einer Monosulfosäure brauchen 1,54 cm³ 2 n-Schwefelsäure; 1 g Bariumsalz einer Disulfosäure brauchen 2,12 cm³ 2 n-Schwefelsäure). Die Umsetzung erfolgt sehr rasch, da die Bariumsalze nicht sehr schwer löslich sind. Trotzdem kocht man vorteilhaft mindestens eine Stunde, um das gebildete Bariumsulfat in eine grobkristalline, leicht filtrierbare Form überzuführen. Das abgesaugte und gewaschene Bariumsulfat soll rein weiß sein. Die dunkelgelbe Säurelösung wird nun am besten noch heiß mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sofort die Sulfosäure auszukristallisieren beginnt. Beim Abkühlen erstarrt die ganze Masse zu einem Kristallbrei, welcher durch ein dreifaches Filter abgenutscht wird. Die Säure, die schon sehr rein ist (abgesehen von Chlorwasserstoff), wurde mit 15%iger Salzsäure gewaschen und nach scharfem Absaugen im Vakuumexsikkator von Chlorwasserstoff befreit. Verluste an Kristallwasser treten erst nach tage- oder sogar wochenlangem Aufbewahren im Vakuum auf.

Die leichtlöslichen Salze wurden durch Neutralisation der freien Säuren mit dem entsprechenden Hydroxyd dargestellt. Da die freien Säuren sehr leicht löslich und ungefähr gleich stark sind wie Schwefelsäure, bietet das genaue Neutralisieren keine Schwierigkeiten.

Diejenigen Salze, welche viel schwerer löslich sind als die Kaliumsalze, wurden aus diesen durch Umsetzen mit Metallsalzlösungen einfach gefällt und nochmals aus heißem, schwach angesäuertem Wasser umkristallisiert. Alle Kalzium- sowie einige andere Salze sind so schwer löslich, daß sie nicht umkristallisiert werden konnten.

Bei den 2- und 2-6-Sulfosäuren sind auch die Kaliumsalze so schwer löslich, daß die Fällung der übrigen Salze kontinuierlich gestaltet wurde. Dazu wurde das Kaliumsalz in die Hülse eines Soxhlet eingefüllt und in den Kolben eine Lösung des gewünschten Metalls (meist das Acetat). Bei jedem Überlaufen wurde nun eine geringe Menge des Kaliumsalzes in gelöster Form mitgenommen und setzte sich sofort mit dem Metallsalz um. Diese Methode hat noch den Vorteil, daß die stufenweise entstehenden kleinen Salzmengen die schon vorhandenen Kristallkeime weiter wachsen lassen, so daß auf diese Weise auch von den schwerstlöslichen Salzen, die sonst nur als ganz feiner Schlamm zu erhalten sind, gute kristallisierte Proben dargestellt werden konnten.

Die Darstellung der Sulfochloride erfolgte nach den bekannten Verfahren mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxytrichlorid oder mit Thionylchlorid. Dabei spielt es keine große Rolle, ob man die entwässerte freie Säure oder ein beliebiges entwässertes Salz benützt.

Die rohen Sulfochloride stellen ein braungelbes Pulver oder Harz dar. Das Umkristallisieren gestaltet sich ziemlich schwierig, besonders wenn man nicht äußerst sorgfältig alle Spuren von Wasser entfernt hat. Benzol und Toluol sind, obwohl gute Lösungsmittel, doch schlecht brauchbar, denn beim Erwärmen wirken die kleinsten Wasserspuren sofort verseifend und verharzend. Zudem wird Benzol und Toluol als Kristallbenzol und Kristalltoluol in das Gitter eingebaut. Wenn man nicht sehr vorsichtig umkristallisiert und die erkaltende Lösung immer wieder von den an den Gefäßwänden abgeschiedenen Schmierern abdekantiert und zuletzt die reinsten Kriställchen mechanisch isoliert, wäscht und trocknet, findet man immer tiefere Schmelzpunkte, als sie die vorhergehende Fraktion aufwies.

Besser geeignet zum Umkristallisieren ist Eisessig, schon weil kein Lösungsmittel in das Kristallgitter eingelagert wird. Hier wirken kleine Wassermengen auch nicht so rasch verseifend, doch beeinträchtigt längeres Verweilen auf Temperaturen über etwa 60° die Reinheit des Sulfochlorids wesentlich.

Eine Ausnahme bilden die 1-5- und 1-8-Anthracensulfochloride, welche aus Benzol, Toluol und Eisessig sehr gut umkristallisiert werden können (allerdings nur aus Eisessig ohne Kristalllösungsmittel). Wenn sie rein sind, vertragen sie sogar ohne weiteres längeres Kochen mit Wasser. Vollständig verseift werden sie erst durch stundenlanges Kochen.

Die Bestimmung der Löslichkeiten

In einem kalibrierten Reagensglas wurde eine bestimmte Menge Substanz (meist 100, 500 oder 1000 mg) eingewogen und tropfenweise mit heißem Wasser versetzt. Unter ständigem Kochen wurde soviel Lösungsmittel zugegeben, bis gerade alles in Lösung ging. Zur Vermeidung von hydrolytischen Spaltungen wurden immer 2 – 3 Tropfen 2 n-Salzsäure oder Essigsäure zugesetzt, und um vergleichbare Resultate zu bekommen, wurde diese Maßnahme prinzipiell immer durchgeführt, also auch da, wo keine Hydrathbildung zu befürchten war. Die Anzahl cm³ Lösung geben direkt ein erstes Maß der Löslichkeit, welche weiter durch Wägen genau bestimmt wurde (1. leeres Reagensglas, 2. Reagensglas + Substanz, 3. Reagensglas + gesättigte Lösung).

Ein größeres Becherglas mit Wasser diene als Thermostat für 50°. In dieses wurde das Reagensglas mit der heiß gesättigten Lösung eingestellt, wobei ein Teil der Substanz auskristallisiert — unter Umständen erst nach Zugabe einer Spur Impfsubstanz. Sank die Löslichkeit gegenüber der kochenden Lösung nicht sehr stark, so wurde soviel Wasser von 50° beigefügt, daß nach Einstellen des Gleichgewichtes Lösung/Bodenkörper, was immer zur Sicherheit

mindestens eine Dauer von 6 Stunden haben sollte, gerade noch wahrnehmbare Spuren der festen Substanz vorhanden waren. Durch erneutes Wägen des außen getrockneten Reagensglases ergab sich die Löslichkeit bei 50°.

Dasselbe Verfahren unter Kühlung auf 10° ergab die Löslichkeit bei 10°.

Wenn bei den schwerlöslichen Salzen für die tieferen Temperaturen unverhältnismäßig viel Wasser zur Lösung verbraucht wurde, wurde nach Einstellen des Gleichgewichtes bei der jeweiligen Temperatur das nichtgelöste Salz sorgfältig durch einen Gooch-Tiegel filtriert, getrocknet und gewogen. Die Differenz von der eingewogenen Substanzmenge ergab dann die Menge des Gelösten.

Die Genauigkeit dieser Löslichkeitsangaben beträgt etwa $\pm 5\%$, das heißt wenn gesagt wird, 1000 Teile Wasser lösen 100 Teile eines Salzes, können es auch 95 oder 105 Teile sein.

Anthracen-1-monosulfosäure

Die Darstellung erfolgte in oben angegebener Weise aus Anthrachinon-1-monosulfosaurem Kalium.

Analyse: $C_{14}H_9SO_3H + 2 H_2O$

Durch Titration mit n/10 Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator wurde ein Molekulargewicht von 292 und 295 gefunden statt 294. Die Titration ist mit Phenolphthalein etwas sicherer als mit Methylorange, da die Säurelösung schon stark gelb gefärbt ist und dadurch der Farbumschlag des Methylorange beträchtlich überdeckt.

0,2488 g Substanz erforderten 8,44 cm³ n/10 NaOH

0,1823 g Substanz erforderten 6,25 cm³ n/10 NaOH

0,4306 g Substanz verloren bei 130° 0,0550 g H₂O

0,3490 g Substanz verloren bei 130° 0,0432 g H₂O

$C_{14}H_9SO_3H + 2 H_2O$ Ber. H₂O 12,24 % Mol. Gew. 294

Gef. H₂O 12,77 %; 12,38 % Mol. Gew. 292; 295

Aus Salzsäure kristallisiert die 1-Anthracensulfosäure in kleinen hellgelbbraunlichen Blättchen ohne charakteristische Kristallformen. Sie zeigt keinen guten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich um 145°.

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 100

50° 125

100° 166 Teile Säure.

In Alkohol ist sie ebenso leicht löslich, schwerer in Eisessig und schwer in andern organischen Lösungsmitteln. Auch in konzentrierter Schwefelsäure ist sie gut löslich.

1-Anthracensulfochlorid. Gewonnen aus der freien, entwässerten Säure mit Phosphorpentachlorid. Das Rohprodukt ist ein schmutzig braungelbes Pulver. Der Schmelzpunkt einer gut kristallisierten gelben Fraktion erreichte 115° unter Zersetzung.

1-Anthracensulfamid. Dargestellt aus dem Sulfochlorid mit Ammoniak. Es läßt sich aus Nitrobenzol umkristallisieren. Das rötlich-weiße Pulver schmilzt bei 238° unter Zersetzung.

1-Anthracensulfanilid. Aus dem Sulfochlorid durch Umsetzen mit Anilin hergestellt. Die braungelben Kriställchen sind nur aus Nitrobenzol umkristallisierbar. Schmelzpunkt 221°.

Salze der Anthracen-1-sulfosäure

Natriumsalz. $C_{14}H_9SO_3Na + 3\frac{1}{2} H_2O$ kristallisiert in blaß orangefelben Blättchen mit $3\frac{1}{2}$ Mol Wasser.

0,4164 g Substanz verloren bei 180° 0,0764 g H₂O
0,5541 g Substanz verloren bei 180° 0,1013 g H₂O
 $C_{14}H_9SO_3Na + 3\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H₂O 18,36 %
Gef. H₂O 18,38 %; 18,30 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 2
50° 95
100° 205 Teile Salz.

Kaliumsalz. $C_{14}H_9SO_3K + 2 H_2O$ bildet rötlichgelbe Blättchen mit 2 Mol Kristallwasser.

0,6981 g Substanz verloren bei 180° 0,0757 g H₂O
0,4870 g Substanz verloren bei 180° 0,0526 g H₂O
 $C_{14}H_9SO_3K + 2 H_2O$ Ber. H₂O 10,84 %
Gef. H₂O 10,85 %; 10,79 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 8
50° 42
100° 105 Teile Salz.

Magnesiumsalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 7 H_2O$ kristallisiert in gelblichweißen Blättchen mit $3\frac{1}{2}$ Mol Wasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,8543 g Substanz verloren bei 180° 0,1598 g H₂O
0,1935 g Substanz verloren bei 180° 0,0368 g H₂O
 $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 7 H_2O$ Ber. H₂O 18,98 %
Gef. H₂O 19,39 %; 19,05 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 16
50° 28
100° 55 Teile Salz.

Kalzi umsalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 9 H_2O$ kristallisiert beim sorgfältigen Fällen mit verdünnter Kalziumchloridlösung aus der Kaliumsalzlösung in perlmutterglänzenden, weißen Schuppen mit $4\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,5762 g Substanz verloren bei 180° 0,1288 g H₂O
0,4465 g Substanz verloren bei 180° 0,1013 g H₂O
 $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 9 H_2O$ Ber. H₂O 22,63 %
Gef. H₂O 22,36 %; 22,71 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 0,2
100° 1 Teil Salz.

Bari umsalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 6 H_2O$ bildet kleine, hellgelbe, glänzende Blättchen mit 3 Mol Wasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,4946 g Substanz verloren bei 180° 0,0693 g H₂O
0,3791 g Substanz verloren bei 180° 0,0540 g H₂O
 $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 6 H_2O$ Ber. H₂O 14,20 %
Gef. H₂O 14,24 %; 14,02 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 2
100° 11 Teile Salz.

Eisensalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Fe + 6 H_2O$ stellt ein feines, hellolivgrünes Kristallpulver mit 3 Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure dar.

0,4068 g Substanz verloren bei 180° 0,0641 g H₂O
0,1872 g Substanz verloren bei 180° 0,0292 g H₂O
 $(C_{14}H_9SO_3)_2Fe + 6 H_2O$ Ber. H₂O 15,93 %
Gef. H₂O 15,76 %; 15,59 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0,5
50° 1
100° 5 Teile Salz.

Nickelsalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Ni + 4 H_2O$ kristallisiert in kleinen, apfelgrünen Nadelchen mit 2 Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,6647 g Substanz verloren bei 180° 0,0788 g H₂O
 0,2691 g Substanz verloren bei 180° 0,0301 g H₂O
 (C₁₄H₆SO₃)₂Ni + 4 H₂O Ber. H₂O 11,18 %
 Gef. H₂O 11,86 %; 11,20 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 4
 50° 38
 100° 95 Teile Salz.

M a n g a n s a l z. (C₁₄H₆SO₃)₂Mn + 4 H₂O bildet grünliche, kleine Schuppen mit einem Stich ins Bräunliche mit 2 Mol Wasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,3705 g Substanz verloren bei 180° 0,0441 g H₂O
 0,3376 g Substanz verloren bei 180° 0,0384 g H₂O
 (C₁₄H₆SO₃)₂Mn + 4 H₂O Ber. H₂O 11,25 %
 Gef. H₂O 11,38 %; 11,90 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 4
 100° 19 Teile Salz.

B l e i s a l z. (C₁₄H₆SO₃)₂Pb + 4 H₂O kristallisiert in feinen, rötlich-bräunlichen Blättchen mit 2 Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,5164 g Substanz verloren bei 180° 0,0468 g H₂O
 0,3695 g Substanz verloren bei 180° 0,0321 g H₂O
 (C₁₄H₆SO₃)₂Pb + 4 H₂O Ber. H₂O 9,07 %
 Gef. H₂O 9,07 %; 8,78 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 6
 100° 24 Teile Salz.

Z i n k s a l z. C₁₄H₆SO₃)₂Zn + 6 H₂O kristallisiert in silberglänzenden, feinen Blättchen mit 3 Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,3685 g Substanz verloren bei 180° 0,0590 g H₂O
 0,2336 g Substanz verloren bei 180° 0,0374 g H₂O
 (C₁₄H₆SO₃)₂Zn + 6 H₂O Ber. H₂O 15,71 %
 Gef. H₂O 15,98 %; 16,01 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 2
 100° 13 Teile Salz.

Kupfersalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Cu + 6 H_2O$ bildet olivbräunliche kleine Blättchen mit 3 Mol Wasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,3291 g Substanz verloren bei 180° 0,0509 g H₂O
 0,1872 g Substanz verloren bei 180° 0,0293 g H₂O
 $(C_{14}H_9SO_3)_2Cu + 6 H_2O$ Ber. H₂O 15,75 %
 Gef. H₂O 15,47 %; 15,66 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 2
 100° 11 Teile Salz.

Anthracen-2-monosulfosäure

Die 2-Anthracensulfosäure wurde analog der 1-Sulfosäure aus Anthrachinon-2-sulfosaurem Kalium dargestellt.

Analyse: $C_{14}H_9SO_3H + 3 H_2O$

Die durch Titration der freien Säure mit n/10 Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator gefundenen Molekulargewichte betragen 311 und 314 statt 312. Auch hier eignet sich Methylorange nicht gut als Indikator.

0,1956 g Substanz erforderten 6,29 cm³ n/10 NaOH
 0,3224 g Substanz erforderten 10,23 cm³ n/10 NaOH
 0,2320 g Substanz verloren bei 150° 0,0395 g H₂O
 0,1482 g Substanz verloren bei 150° 0,0246 g H₂O
 $C_{14}H_9SO_3H + 3 H_2O$ Ber. H₂O 17,31 % Mol. Gew. 312
 Gef. H₂O 17,02 %; 16,63 % Mol. Gew. 311, 314

Die 2-Anthracensulfosäure kristallisiert aus Salzsäure in feinen, grünlich-weißen Nadeln ohne charakteristische Formen. Beim Erhitzen erfolgt gegen 200° Zersetzung, zuerst ohne zu schmelzen, dann geht die Säure langsam in ein braunschwarzes Harz über.

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 1
 50° 18
 100° 65 Teile Säure.

Die Löslichkeit in Wasser ist also viel schlechter, als von einer freien Sulfosäure erwartet werden dürfte. Die Löslichkeit in andern Lösungsmitteln ist analog derjenigen der 1-Anthracensulfosäure, also gut in konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol, schlechter in Eisessig und schlecht in anderen organischen Lösungsmitteln.

2 - Anthracensulfochlorid. Dargestellt aus dem entwässerten Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid. Es ist umkristallisierbar aus Eisessig, Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform. Das beste Lösungsmittel dürfte Eisessig sein. Die hellgelben warzigen Kristallaggregate zeigen einen Schmelzpunkt von 145°.

2 - Anthracensulfamid. Gewonnen aus dem Sulfochlorid und Ammoniak. Kristallisiert aus Nitrobenzol in rötlichweißen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 263° unter Zersetzung.

2 - Anthracensulfanilid. Aus dem Sulfochlorid durch Umsetzen mit Anilin hergestellt. Kristallisiert aus Nitrobenzol in rötlichweißen, asbestartig weichen Nadelbüscheln mit einem Schmelzpunkt von 201° unter Zersetzung.

Salze der Anthracen-2-sulfosäure

Natriumsalz. $C_{14}H_9SO_3Na$ kristallisiert kristallwasserfrei aus der mit Natronlauge neutralisierten Säurelösung in perlmutterglänzenden, rhombenförmigen Blättchen, die gern gekrümmt und verbogen sind.

0,0902 g Substanz verloren bei 180° 0,0003 g H_2O

0,3749 g Substanz verloren bei 180° 0,0071 g H_2O

$C_{14}H_9SO_3Na$ Ber. H_2O 0 %
Gef. H_2O 0,33 %; 0,19 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 2

50° 5

100° 41 Teile Salz.

Kaliumsalz. $C_{14}H_9SO_3K + 3 H_2O$ bildet äußerst dünne, flexible Blättchen mit 3 Mol Kristallwasser. Es ist schwer filtrierbar, da die Blättchen sich auf das Filter legen und dieses verstopfen. Sie sind farblos mit einem Stich ins Grüngelbliche.

0,4361 g Substanz verloren bei 180° 0,0669 g H_2O

0,0976 g Substanz verloren bei 180° 0,0148 g H_2O

$C_{14}H_9SO_3K + 3 H_2O$ Ber. H_2O 15,43 %
Gef. H_2O 15,36 %; 15,18 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0

50° 0,5

100° 2 Teile Salz.

Magnesiumsalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Mg + 5 H_2O$ kristallisiert in kleinen, gelblichen Blättchen mit $2\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,3809 g Substanz verloren bei 180° 0,0552 g H₂O
 0,2356 g Substanz verloren bei 180° 0,0348 g H₂O
 (C₁₄H₉SO₃)₂Mg + 5 H₂O Ber. H₂O 14,34 %
 Gef. H₂O 14,48 %; 14,81 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 0,2
 100° 1,4 Teile Salz.

Kalzi umsalz. (C₁₄H₉SO₃)₂Ca + H₂O bildet ein weißlich-gelbes, kristallines Pulver mit 1/2 Mol Wasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,2950 g Substanz verloren bei 180° 0,0089 g H₂O
 0,3908 g Substanz verloren bei 180° 0,0134 g H₂O
 (C₁₄H₉SO₃)₂Ca + H₂O Ber. H₂O 3,15 %
 Gef. H₂O 3,02 %; 3,38 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 0,1
 100° 0,5 Teile Salz.

Bariumsalz. (C₁₄H₉SO₃)₂Ba + 6 H₂O fällt bei der Bildung als feiner, bräunlichgelber Schlamm mit 3 Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure aus.

0,3738 g Substanz verloren bei 180° 0,0495 g H₂O
 0,1837 g Substanz verloren bei 180° 0,0242 g H₂O
 (C₁₄H₉SO₃)₂Ba + 6 H₂O Ber. H₂O 14,2 %
 Gef. H₂O 13,0 %; 13,3 %

Die gefundenen Werte sind also hier sehr ungenau, was allerdings bei der sozusagen amorph aussehenden Substanz nicht erstaunt. (Für 5 H₂O ergäbe sich der Wert 12,0 %.)

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 0,5
 100° 1,2 Teile Salz.

Eisensalz. (C₁₄H₉SO₃)₂Fe + 4 H₂O bildet einen feinen, rostfarbenen Schlamm mit 2 Mol Wasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,1916 g Substanz verloren bei 180° 0,0226 g H₂O
 0,2532 g Substanz verloren bei 180° 0,0284 g H₂O
 (C₁₄H₉SO₃)₂Fe + 4 H₂O Ber. H₂O 11,18 %
 Gef. H₂O 11,79 %; 11,22 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 1
100° 3 Teile Salz.

Nickelsalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Ni + 7 H_2O$ bildet einen feinen, gelblich-olivfarbenen Schlamm mit $3\frac{1}{2}$ Mol Wasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,1074 g Substanz verloren bei 180° 0,0194 g H₂O
0,0464 g Substanz verloren bei 180° 0,0084 g H₂O
 $(C_{14}H_9SO_3)_2Ni + 7 H_2O$ Ber. H₂O 18,05 %
Gef. H₂O 18,10 %; 18,05 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 1
100° 2,5 Teile Salz.

Mangansalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Mn + 5 H_2O$ sieht dem Kaliumsalz sehr ähnlich. Die gelblichgrünen, fast farblosen Blättchen mit $2\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure geben schöne Interferenzfarben (Farben dünner Blättchen).

0,2426 g Substanz verloren bei 180° 0,0342 g H₂O
0,1735 g Substanz verloren bei 180° 0,0242 g H₂O
 $(C_{14}H_9SO_3)_2Mn + 5 H_2O$ Ber. H₂O 13,68 %
Gef. H₂O 14,10 %; 13,95 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 1
100° 3 Teile Salz.

Die Löslichkeit des Mangansalzes ist also genau gleich wie diejenige des Eisensalzes.

Bleisalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ kristallisiert in perlmutterglänzenden, flexiblen Blättchen, die gern einen metallischen Schimmer zeigen. Es enthält 1 Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,0803 g Substanz verloren bei 180° 0,0038 g H₂O
0,0958 g Substanz verloren bei 180° 0,0046 g H₂O
 $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ Ber. H₂O 4,75 %
Gef. H₂O 4,73 %; 4,80 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 2
100° 4 Teile Salz.

Zinksalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Zn + H_2O$ bildet kleine, orangegelbe Kristallschuppen mit $\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,1880 g Substanz verloren bei 180° 0,0058 g H_2O

0,3268 g Substanz verloren bei 180° 0,0098 g H_2O

$(C_{14}H_9SO_3)_2Zn + H_2O$ Ber. H_2O 3,01 %
Gef. H_2O 3,08 %; 3,00 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0

50° 0,2

100° 1 Teil Salz.

Kupfersalz. $(C_{14}H_9SO_3)_2Cu + 4 H_2O$ kristallisiert in perlmutterglänzenden, gelbgrünen Blättchen mit 2 Mol Kristallwasser auf 1 Mol Sulfosäure.

0,1554 g Substanz verloren bei 180° 0,0184 g H_2O

0,0654 g Substanz verloren bei 180° 0,0074 g H_2O

$(C_{14}H_9SO_3)_2Cu + 4 H_2O$ Ber. H_2O 11,07 %
Gef. H_2O 11,83 %; 11,31 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0

50° 0,2

100° 1 Teil Salz.

Anthracen-1-5-disulfosäure

Die Darstellung erfolgte in gleicher Weise wie diejenige der Monosulfosäuren aus Anthrachinon-1-5-disulfosäurem Kalium. Die Reduktion geht hier sehr leicht, möglicherweise wegen den im theoretischen Teil dargelegten Gründen. Ein Ansatz von 20 g 1-5-Anthrachinondisulfosäurem Kalium war in $\frac{1}{2}$ Stunde reduziert und ergab eine Ausbeute von 96 % an reinem Kaliumsalz der 1-5-Anthracendisulfosäure.

Analyse: $C_{14}H_8(SO_3H)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Titration mit n/10 Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator ergab die Werte 402 und 403 statt 401.

0,5352 g Substanz erforderten 26,57 cm³ n/10 NaOH

0,6231 g Substanz erforderten 31,00 cm³ n/10 NaOH

0,2320 g Substanz verloren bei 150° 0,0380 g H_2O

0,1941 g Substanz verloren bei 150° 0,0305 g H_2O

$C_{14}H_8(SO_3H)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H_2O 15,70 %
Gef. H_2O 15,69 %; 16,38 %
Ber. Molekulargewicht 401
Gef. Molekulargewicht 402; 403

Die 1-5-Anthracendisulfosäure kristallisiert aus Salzsäure in hell gelbgrünen, filzigen Nadeln. Beim Erhitzen erfolgt langsame Zersetzung und erst oberhalb 250° erweicht die Substanz langsam.

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10°	5
50°	25
100°	55 Teile Säure.

Die relativ schlechte Löslichkeit dieser freien Disulfosäure erscheint recht merkwürdig, besonders wenn man sie der viel besseren Löslichkeit der Natrium- und Kaliumsalze gegenüberstellt (siehe dort).

In konzentrierter Schwefelsäure ist die 1-5-Anthracendisulfosäure gut löslich, ebenso in Alkohol, schlechter in Eisessig und schlecht in andern organischen Lösungsmitteln.

1-5-Anthracendisulfoclorid. Gewonnen aus dem entwässerten Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid. Bildet je nach den Kristallisationsbedingungen drei verschiedene Modifikationen:

1. Sechskantige, tonnenförmige, etwas verzernte gelbe Klötze.
2. Linsenförmige, orangegelbe Kristalle.

Diese zwei Formen sind nicht vollkommen stabil und können bei Zimmertemperatur langsam zu Pulver zerfallen.

3. Gelbe, glänzende, prismatische Nadeln, die gern an den Enden stumpf zugespitzt sind. Aus Eisessig.

Diese Modifikation ist beständig und zeigt einen Schmelzpunkt von 221° unter Zersetzung.

1-5-Anthracendisulfamid. Dargestellt aus dem Sulfochlorid mit Ammoniak. Es ist umkristallisierbar aus Nitrobenzol. Das gelblichweiße Kristallpulver schmilzt bei 350° unter Zersetzung.

1-5-Anthracendisulfanilid. Aus dem Sulfochlorid durch Umsetzen mit Anilin. Aus Nitrobenzol kristallisieren weiße verfilzte Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 264°, wobei eine klare, farblose Schmelze entsteht.

Salze der Anthracen-1-5-disulfosäure

Natriumsalz. $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ kristallisiert in goldgelben Schuppen. Es hat eine ausgesprochene Tendenz, feinkristalline Niederschläge zu bilden.

0,2859 g Substanz verloren bei 180° 0,0192 g H₂O
 0,1612 g Substanz verloren bei 180° 0,0111 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H₂O 6,60 %
 Gef. H₂O 6,72 %; 6,88 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 45
 50° 100
 100° 250 Teile Salz.

Kaliumsalz. $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + 3 H_2O$ kristallisiert in rein gelben Blättchen. Wenn die Farbe noch einen Stich ins Orangerote zeigt, so wurde bei der Darstellung nicht quantitativ reduziert.

0,4466 g Substanz verloren bei 180° 0,0514 g H₂O
 0,1966 g Substanz verloren bei 180° 0,0227 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + 3 H_2O$ Ber. H₂O 11,53 %
 Gef. H₂O 11,51 %; 11,55 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 22
 50° 50
 100° 100 Teile Salz.

Magnesiumsalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Mg + 2\frac{1}{2} H_2O$ bildet rötlich-gelbliche, flache Nadelchen.

0,4584 g Substanz verloren bei 180° 0,0498 g H₂O
 0,1292 g Substanz verloren bei 180° 0,0146 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Mg + 2\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H₂O 11,11 %
 Gef. H₂O 10,87 %; 11,30 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 2
 100° 4 Teile Salz.

Kalziumsalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 2 H_2O$ kristallisiert in kleinen, hellbräunlichen Blättchen mit einem silbrigen Glanz.

0,3932 g Substanz verloren bei 180° 0,0354 g H₂O
 0,1493 g Substanz verloren bei 180° 0,0127 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 2 H_2O$ Ber. H₂O 8,74 %
 Gef. H₂O 8,98 %; 8,51 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 0,1
 100° 1 Teil Salz.

B a r i u m s a l z. $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4 H_2O$ stellt ein hellbraunes Kristallpulver dar.

0,2968 g Substanz verloren bei 180° 0,0382 g H₂O
0,1529 g Substanz verloren bei 180° 0,0199 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4 H_2O$ Ber. H₂O 13,21 %
Gef. H₂O 12,87 %; 13,01 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 4
100° 15 Teile Salz.

E i s e n s a l z. $C_{14}H_8(SO_3)_2Fe + 6 H_2O$ kristallisiert in braun-gelben Schüppchen, die sich gern zusammenballen. Beim Ausschütten fliegt das trockene Pulver oft auseinander (Reibungselektrizität). Diese Erscheinung ist aber nur an sehr reinem und trockenem Material zu beobachten.

0,3965 g Substanz verloren bei 180° 0,0854 g H₂O
0,3407 g Substanz verloren bei 180° 0,0736 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Fe + 6 H_2O$ Ber. H₂O 21,6 %
Gef. H₂O 21,6 %; 21,6 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 2
100° 4 Teile Salz.

N i c k e l s a l z. $C_{14}H_8(SO_3)_2Ni + 4 H_2O$ bildet ein weißes Pulver mit einem Stich ins Olivgrüne.

0,4643 g Substanz verloren bei 180° 0,0686 g H₂O
0,4176 g Substanz verloren bei 180° 0,0637 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Ni + 4 H_2O$ Ber. H₂O 15,41 %
Gef. H₂O 14,78 %; 15,25 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 1
50° 12
100° 40 Teile Salz.

M a n g a n s a l z. $C_{14}H_8(SO_3)_2Mn + 4 H_2O$ bildet ein hellfleischrotes Pulver, das aus feinen, flachen Nadelchen besteht.

0,6058 g Substanz verloren bei 180° 0,0928 g H₂O
0,1771 g Substanz verloren bei 180° 0,0274 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Mn + 4 H_2O$ Ber. H₂O 15,55 %
Gef. H₂O 15,32 %; 15,47 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 0,1
100° 1 Teil Salz.

Bleisalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2} H_2O$ kristallisiert als körniges, gelbes Pulver.

0,6897 g Substanz verloren bei 180° 0,0517 g H_2O
0,5212 g Substanz verloren bei 180° 0,0396 g H_2O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H_2O 7,76 %
Gef. H_2O 7,50 %; 7,59 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 4
100° 15 Teile Salz.

Zinksalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Zn + 5 H_2O$ fällt beim Zusammen gießen einer Kaliumsalzlösung mit einer Zinkacetatlösung als schleimiger, weißer Niederschlag aus. Es ist sehr schwierig, kristallisierte Proben darzustellen, jedoch wandelt sich der amorphe weiße Niederschlag beim Trocknen an der Luft in eine körnig-kristalline Form um (Dauer: einige Monate).

0,4268 g Substanz verloren bei 180° 0,0759 g H_2O
0,1884 g Substanz verloren bei 180° 0,0342 g H_2O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Zn + 5 H_2O$ Ber. H_2O 18,34 %
Gef. H_2O 17,78 %; 18,15 %

Löslichkeit: In kochendem Wasser lösen sich etwa 1 Teil Salz auf 1000 Teile Wasser. Bei tieferen Temperaturen läßt sich mit einfachen Hilfsmitteln keine Löslichkeit feststellen.

Kupfersalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Cu + 3\frac{1}{2} H_2O$ bildet einen feinen, hellbläulichen, fast weißen Schlamm.

0,5941 g Substanz verloren bei 180° 0,0815 g H_2O
0,3574 g Substanz verloren bei 180° 0,0493 g H_2O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Cu + 3\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H_2O 13,63 %
Gef. H_2O 13,72 %; 13,78 %

Die Löslichkeit und die übrigen Eigenschaften sind gleich wie beim Zinksalz.

Anthracen-1-8-disulfosäure

Dargestellt durch Reduktion der Anthrachinon-1-8-disulfosäure.

Analyse: $C_{14}H_8(SO_3H)_2 + 3 H_2O$

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Titration mit n/10 Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator ergab die Werte 389 und 390 statt 392.

0,4355 g Substanz erforderten 22,34 cm³ n/10 NaOH
0,2281 g Substanz erforderten 11,72 cm³ n/10 NaOH
0,3346 g Substanz verloren bei 180° 0,0470 g H₂O
0,1628 g Substanz verloren bei 180° 0,0223 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3H)_2 + 3 H_2O$ Ber. H₂O 13,78 %
Gef. H₂O 14,03 %; 13,70 %
Ber. Molekulargewicht 392
Gef. Molekulargewicht 389; 390

Die 1–8–Anthracendisulfosäure kristallisiert aus Salzsäure in gelblichgrünen Nadeln mit 3 Mol Kristallwasser. Die Nadelchen sind etwas abgeflacht und an beiden Enden stumpf zugespitzt. Beim Erhitzen erfolgt langsame Zersetzung, ein deutlicher Schmelzpunkt ist nicht festzustellen.

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 100
50° 250
100° 500 Teile Säure.

In andern Lösungsmitteln ist die Löslichkeit der freien Anthracen-1–8–sulfosäure ungefähr gleich wie bei der 1–5–sulfosäure.

1–8–Anthracendisulfochlorid. Dargestellt aus der entwässerten Säure mit Phosphorpentachlorid. Es kristallisiert aus Eisessig in schwefelgelben Nadeln, die unter dem Polarisationsmikroskop gerade auslöschten und schwachen Dichroismus zeigen. Die Absorption ist in der Streckungsrichtung der Nadeln etwas schwächer als senkrecht dazu. Der Schmelzpunkt liegt bei 330° unter Zersetzung.

Aus Benzol und Toluol kristallisiert das 1–8–Anthracendisulfochlorid ebenfalls in gelben Nadeln, die aber Kristallbenzol und -toluol enthalten. Indem das Kristalllösungsmittel verdunstet, verwittern diese Produkte beim Aufbewahren ziemlich rasch zu einem orangefelben Pulver.

1–8–Anthracendisulfamid. Gewonnen aus dem Sulfochlorid mit Ammoniak. Es kristallisiert aus Nitrobenzol als hellgelbes, körniges Produkt mit einem Schmelzpunkt von 308° unter Zersetzung.

1–8–Anthracendisulfanilid. Aus dem Sulfochlorid durch Umsatz mit Anilin dargestellt. Es kristallisiert aus Nitro-

benzol in weißlichgelben Nadelbüscheln. Schmelzpunkt 225° unter sehr langsamer Zersetzung bei längerem Erhitzen.

Salze der Anthracen-1-3-disulfosäure

Natriumsalz. $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 4 H_2O$ zeichnet sich durch eine ausgesprochene Kristallisierfreudigkeit aus. Die Farbe variiert mit der Azidität der Mutterlauge, aus alkalischer Lösung entstehen orangegelbe Kristalle, während aus schwach sauren Lösungen gelbe Produkte auskristallisieren. Die Kristalle sind trikline Prismen oder Platten, die leicht mehrere Zentimeter groß werden können. Charakteristisch sind die im Anhang dieser Arbeit beschriebenen Hohlkanäle, Sanduhrformen und Schwalbenschwanzwillinge.

Eine ausführliche kristallographische Beschreibung findet sich im Anhang.

0,9487 g Substanz verloren bei 180° 0,1500 g H₂O
 0,4874 g Substanz verloren bei 180° 0,0773 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 4 H_2O$ Ber. H₂O 15,87 %
 Gef. H₂O 15,82 %; 15,85 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 45
 50° 100
 100° 250 Teile Salz.

Kaliumsalz. $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + 3 H_2O$ kristallisiert in schwefelgelben, nadelförmigen Plättchen mit gerader Auslöschung. Bei sehr rascher Kristallisation entstehen gern gekrümmte Haarformen und dendritische Gebilde.

0,9470 g Substanz verloren bei 180° 0,1080 g H₂O
 0,1463 g Substanz verloren bei 180° 0,0168 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + 3 H_2O$ Ber. H₂O 11,53 %
 Gef. H₂O 11,40 %; 11,48 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 15
 50° 42
 100° 125 Teile Salz.

Magnesiumsalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Mg + 5 H_2O$ bildet hellbräunliche, verfilzte Nadeln, die wahrscheinlich triklin sind und eine Auslöschungsschiefe von + 5 - 6° zeigen. Die Einzelnadel ist flach und an den Enden schief abgeschnitten.

0,3698 g Substanz verloren bei 180° 0,0756 g H₂O
 0,1932 g Substanz verloren bei 180° 0,0390 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Mg + 5 H_2O$ Ber. H₂O 20,00 %
 Gef. H₂O 20,44 %; 20,18 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 5
50° 15
100° 40 Teile Salz.

Kalzi umsalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 6 H_2O$ kristallisiert in rötlichweißen, feinsten Schüppchen.

0,3508 g Substanz verloren bei 180° 0,0802 g H₂O
0,1167 g Substanz verloren bei 180° 0,0261 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 6 H_2O$ Ber. H₂O 22,33 %
Gef. H₂O 22,85 %; 22,36 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 0,2
100° 1 Teil Salz.

Bariumsalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4 H_2O$ kristallisiert in kleinen, hellgelben, linsenförmigen Blättchen mit hoher Lichtbrechung.

0,5932 g Substanz verloren bei 180° 0,0744 g H₂O
0,2640 g Substanz verloren bei 180° 0,0343 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4 H_2O$ Ber. H₂O 13,21 %
Gef. H₂O 12,53 %; 12,99 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 2
100° 5 Teile Salz.

Eisensalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Fe + 4 H_2O$ bildet kleine, graue Nadeln mit einem Stich ins Violette, die flach und an beiden Enden flach zugespitzt sind. Charakteristisch für das Eisen- und das isomorphe Zinksalz (siehe dort) sind: 1. Sehr hohe Licht- und Doppelbrechung, 2. Zwillinge, die eine ähnliche Schwalbenschwanzform aufweisen, wie in den Figuren im Anhang für das Natriumsalz angedeutet sind.

0,4895 g Substanz verloren bei 180° 0,0781 g H₂O
0,2204 g Substanz verloren bei 180° 0,0344 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Fe + 4 H_2O$ Ber. H₂O 15,51 %
Gef. H₂O 15,95 %; 15,62 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 5
100° 18 Teile Salz.

Nickelsalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Ni + 2\frac{1}{2} H_2O$ kristallisiert in kleinen, hellgrünen Nadelchen, die meist unter dem Mikroskop, beidseitig wie ausgefranst, abgebrochen erscheinen.

0,5754 g Substanz verloren bei 180° 0,0608 g H_2O

0,3636 g Substanz verloren bei 180° 0,0382 g H_2O

$C_{14}H_8(SO_3)_2Ni + 2\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H_2O 10,23 %
Gef. H_2O 10,56 %; 10,51 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0

50° 9

100° 48 Teile Salz.

Mangansalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Mn + 4 H_2O$ bildet unregelmäßige, glänzende, schwefelgelbe Blättchen.

0,5974 g Substanz verloren bei 180° 0,0917 g H_2O

0,4643 g Substanz verloren bei 180° 0,0719 g H_2O

$C_{14}H_8(SO_3)_2Mn + 4 H_2O$ Ber. H_2O 15,55 %
Gef. H_2O 15,35 %; 15,48 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0

50° 3

100° 12 Teile Salz.

Bleisalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Pb + 4 H_2O$ bildet schuppige Aggregate von dunkler, goldbrauner Farbe. Die Einzelkristalle sind spitzlancettförmig oder gerundet oval und weisen eine Auslöschungsschiefe von -5° auf. Die Lanzetten sind häufig sternartig angeordnet.

0,5683 g Substanz verloren bei 180° 0,0666 g H_2O

0,3617 g Substanz verloren bei 180° 0,0423 g H_2O

$C_{14}H_8(SO_3)_2Pb + 4 H_2O$ Ber. H_2O 11,71 %
Gef. H_2O 11,72 %; 11,70 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 20

50° 62

100° 125 Teile Salz.

Zinksalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Zn + 4 H_2O$ kristallisiert wahrscheinlich monoklin mit orangefelber Farbe. Es können sehr deutlich zwei typische Ausbildungsformen unterschieden werden: 1. lange flache Nadeln und 2. beidseitig stumpf zugespitzte flache Tafeln, die stark an Kristallformen von Gips erinnern und auch häufig Schwalbenschwanzwillinge bilden. Die Nadeln kristallisieren aus der heißen Lösung. Bei tieferer Temperatur scheidet sich die zweite Modifikation aus, und zwar so, daß die Tafeln sich rechtwinklig an

die Nadeln anlagern und damit kammähnliche Gebilde erzeugen können. Auslöschung gerade.

Das Zinksalz ist isomorph mit dem Eisensalz und eventuell auch mit dem Mangansalz.

0,1508 g Substanz verloren bei 180° 0,0224 g H₂O
0,1144 g Substanz verloren bei 180° 0,0173 g H₂O
C₁₄H₈(SO₃)₂Zn + 4 H₂O Ber. H₂O 15,22 %
Gef. H₂O 14,86 %; 15,12 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 2
50° 18
100° 70 Teile Salz.

Kupfersalz. C₁₄H₈(SO₃)₂ + 3 H₂O kristallisiert in hellgelbgrünen, verfilzten Nadeln, die an den Enden gerade abgeschnitten sind. Sie zeigen gerade Auslöschung und sind schwach dichroitisch mit stärkerer Absorption senkrecht zur Nadelachse. Beim Entwässern werden sie rotbraun und lösen sich mit blutroter Farbe im Wasser.

0,3170 g Substanz verloren bei 180° 0,0365 g H₂O
0,4841 g Substanz verloren bei 180° 0,0574 g H₂O
C₁₄H₈(SO₃)₂Cu + 3 H₂O Ber. H₂O 11,92 %
Gef. H₂O 11,51 %; 11,86 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 2
100° 5 Teile Salz.

Anthracen-2-6-disulfosäure

Die Darstellung erfolgte wie die der andern Anthracensulfosäuren aus Anthrachinon-2-6-disulfosaurem Kalium.

Analyse: C₁₄H₈(SO₃H)₂ + 4 H₂O

Die durch Titration mit n/10 Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator ermittelten Molekulargewichte betragen 407 und 408 statt 410.

0,2193 g Substanz erforderten 10,75 cm³ n/10 NaOH
0,1922 g Substanz erforderten 9,44 cm³ n/10 NaOH
0,2784 g Substanz verloren bei 150° 0,0473 g H₂O
0,2236 g Substanz verloren bei 150° 0,0389 g H₂O
C₁₄H₈(SO₃H)₂ + 4 H₂O Ber. Molekulargewicht 410
Gef. Molekulargewicht 408; 407
Ber. H₂O 17,56 %
Gef. H₂O 16,96 %; 17,40 %

Die Anthracen-2-6-Disulfosäure kristallisiert aus Salzsäure in olivbraunen, rechteckig-gerundeten Blättchen mit gerader Auslöschung. Oft bilden sich dendritische Gebilde. Beim Erwärmen tritt langsam Zersetzung ein, ohne einen richtigen Schmelzpunkt zu zeigen.

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10°	100
50°	250
100°	500 Teile Säure.

Die Löslichkeitsverhältnisse in anderen Lösungsmitteln ist gleich wie bei den andern freien Anthracensulfosäuren oder eher durchgehend etwas schlechter.

2-6-Anthracendisulfochlorid. Gewonnen aus dem entwässerten Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid. Es bildet kleine, grüngelbe Kristallkörner mit einem Schmelzpunkt von 241° unter Zersetzung.

2-6-Anthracendisulfamid. Aus dem Sulfochlorid mit Ammoniak dargestellt. Es stellt ein rötlich-grünliches Pulver dar mit einem Schmelzpunkt von 301° unter Zersetzung.

2-6-Anthracendisulfanilid. Dargestellt aus dem Sulfochlorid durch Umsatz mit Anilin. Das graugelbe Pulver schmilzt bei 191° unter Zersetzung.

Salze der Anthracen-2-6-disulfosäure

Kaliumsalz. $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + 6\frac{1}{2} H_2O$ stellt roh ein grau-violettes Pulver dar. Umkristallisiert bildet es schwach grünliche, fast farblose Blättchen von unregelmäßiger Gestalt.

0,1637 g Substanz verloren bei 180°	0,0367 g H ₂ O
0,1278 g Substanz verloren bei 180°	0,0273 g H ₂ O
$C_{14}H_8(SO_3K)_2 + 6\frac{1}{2} H_2O$	Ber. H ₂ O 22,01 %
	Gef. H ₂ O 22,40 %; 22,15 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10°	0
50°	1
100°	2 Teile Salz.

Kaliumsalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + H_2O$ bildet ein hellbräunliches Pulver. Der frischgefällte Schlamm ist schwer zu trocknen, ohne daß Kristallwasser verloren geht.

0,2069 g Substanz verloren bei 180° 0,0095 g H₂O
 0,1668 g Substanz verloren bei 180° 0,0076 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + H_2O$ Ber. H₂O 4,57 %
 Gef. H₂O 4,54 %; 4,56 %

Es ist sehr schwer löslich, vielleicht etwa 0,1 Teil Salz auf 1000 Teile kochendes Wasser.

Bariumsalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$ bildet ein hellbräunliches, körniges Pulver.

0,1599 g Substanz verloren bei 180° 0,0083 g H₂O
 0,1337 g Substanz verloren bei 180° 0,0072 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H₂O 5,40 %
 Gef. H₂O 5,20 %; 5,38 %

Die Löslichkeit ist etwas besser als beim Kalziumsalz.

Eisensalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Fe + 3 H_2O$ bildet einen orangebraunen Schlamm, der schwer zu trocknen ist.

0,0910 g Substanz verloren bei 180° 0,0110 g H₂O
 0,1174 g Substanz verloren bei 180° 0,0143 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Fe + 3 H_2O$ Ber. H₂O 12,10 %
 Gef. H₂O 12,08 %; 12,05 %

Die Löslichkeit ist gleich wie beim Kalziumsalz.

Mangansalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Mn + 4 H_2O$ stellt ein sehr feinkristallines, weißgelbliches Pulver dar.

0,1806 g Substanz verloren bei 180° 0,0278 g H₂O
 0,2342 g Substanz verloren bei 180° 0,0362 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Mn + 4 H_2O$ Ber. H₂O 15,55 %
 Gef. H₂O 15,39 %; 15,46 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
 50° 2
 100° 6 Teile Salz.

Bleisalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ kristallisiert in kleinen, warzenförmigen Aggregaten von brauner Farbe.

0,4336 g Substanz verloren bei 180° 0,0276 g H₂O
 0,2803 g Substanz verloren bei 180° 0,0174 g H₂O
 $C_{14}H_8(SO_3)_2Pb + 2 H_2O$ Ber. H₂O 6,22 %
 Gef. H₂O 6,26 %; 6,21 %

Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 1
100° 2 Teile Salz.

Kupfersalz. $C_{14}H_8(SO_3)_2Cu + 7\frac{1}{2} H_2O$ kristallisiert in kleinen, olivbraun glänzenden Schuppen. Unter dem Mikroskop zeigen die lanzettförmigen oder ovalen Blättchen gerade Auslöschung und schwachen Dichroismus.

0,3866 g Substanz verloren bei 180° 0,0984 g H₂O

0,1843 g Substanz verloren bei 180° 0,0472 g H₂O

$C_{14}H_8(SO_3)_2Cu + 7\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H₂O 25,3 %

Gef. H₂O 25,6 %; 25,45 %

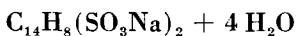
Löslichkeit: 1000 Teile Wasser lösen bei:

10° 0
50° 4
100° 9 Teile Salz.

ANHANG

Kristallographische Bestimmung des Anthracen-1-8-disulfosauren Natrium

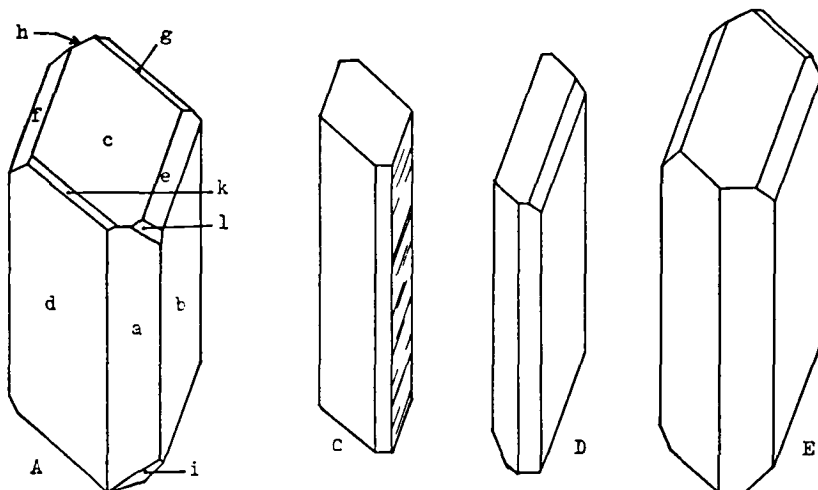
Das 1-8-Anthracendisulfosaure Natrium war das einzige Salz, das in genügend schönen und großen Kristallen erhalten wurde, so daß sie gemessen werden konnten.

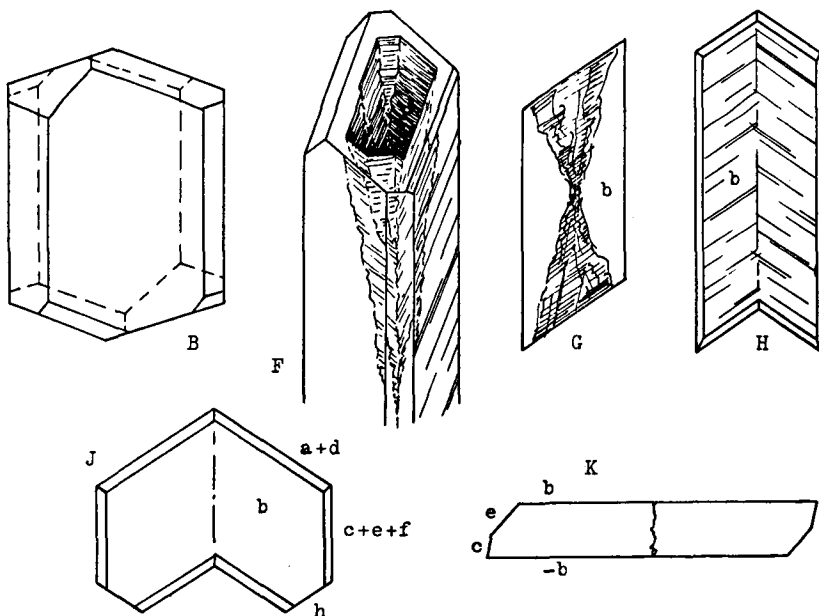


Aus heißem Wasser beim Abkühlen auskristallisiert, erhält man leicht Kristalle in Prismenform von 2 cm Länge und 4 mm Dicke. Bei raschem Wachstum entstehen gern Kristallskelette, die merkwürdigerweise außen herum gute, glänzende Flächen zeigen, aber innen einen röhrenförmigen oder sanduhrförmigen Hohlraum aufweisen. Man könnte sie also als «negative» Kristallskelette bezeichnen. Die Sanduhrform ist am deutlichsten sichtbar bei Kristallen, welche nach 010 (b-Fläche) stark taflig ausgebildet sind (siehe Figuren).

KRISTALLFORMEN von $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Anthracen-1-8-disulfosaures Natrium





Vier gute Kristalle von Anthracen-1-8-disulfosaurem Natrium von ca. 2 mm Größe wurden am zweikreisigen Reflexionsgoniometer gemessen. Die auf $\frac{1}{4}$ Grad genauen ρ - und φ -Werte betragen:

	ρ	φ		ρ	φ
b	90°	0°	e	50°	$39\frac{1}{4}^\circ$
a	90°	$70\frac{1}{4}^\circ$	c	$38\frac{1}{2}^\circ$	$70\frac{1}{2}^\circ$
d	90°	$110\frac{1}{2}^\circ$	f	$52\frac{1}{4}^\circ$	$144\frac{3}{4}^\circ$
-b	90°	180°	h	$36\frac{1}{4}^\circ$	$191\frac{1}{4}^\circ$
-a	90°	$250\frac{1}{4}^\circ$	g	$31\frac{1}{2}^\circ$	$345\frac{3}{4}^\circ$
-d	90°	$290\frac{1}{2}^\circ$			

Diese Werte wurden in eine stereographische Projektion eingetragen. Aus dieser ist ersichtlich, was schon die erste Betrachtung der Kristalle ergab, daß das Anthracen-1-8-disulfosaure Natrium in der triklinen holoedrischen Klasse kristallisiert. Nach verschiedenen Versuchen ergaben sich die einfachsten Flächenindizes bei der Wahl der Hauptkantenrichtungen als Achsenrichtungen. Dabei werden auch die häufigsten Flächen zu 100, 010 und 001. Die aus der stereographischen Projektion graphisch ermittelten Achsenwinkel ergaben sich dann zu:

$$\alpha = 128^\circ \quad \beta = 90^\circ \quad \gamma = 106^\circ$$

Die Winkel zwischen Achsen und Flächenpolen, die zur Rechnung der Achsenabschnitte benützt wurden, wurden ebenfalls graphisch der stereographischen Projektion entnommen. Das Achsenverhältnis wird dann zu:

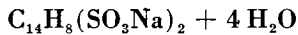
$$a : b : c = 0,86 : 1 : 0,62$$

Die Indizes sämtlicher beobachteter Flächen ergeben sich daraus zu:

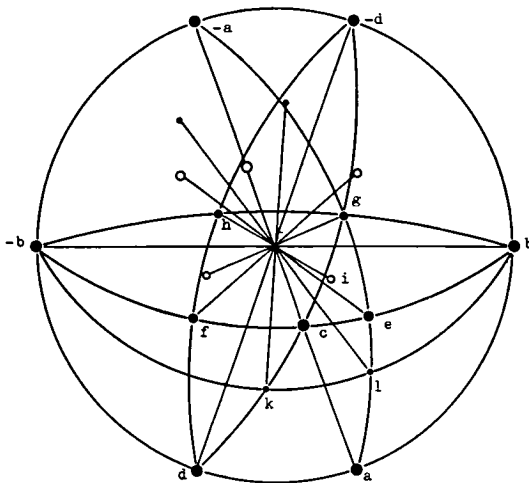
a = 100	d = $\bar{1}\bar{1}0$	g = $\bar{1}\bar{1}1$
b = 010	e = 011	h = $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
c = 001	f = 0 $\bar{2}1$	i = $1\bar{1}\bar{1}$
l = 111	k = $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	

Die Flächen l (111) und k ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) wurden bei der Durchsicht von etwa 50 Kristallen je nur einmal beobachtet. Sie sind nicht eingemessen worden.

Stereographische Projektion von



Die Größe der Projektionspunkte entspricht der Häufigkeit der zugehörigen Flächen.



Zwillinge: Ziemlich häufig zeigen sich beim Anthracen-1-8-disulfosauren Natrium Zwillinge. Namentlich aus schwach alkalischer Lösung bei geringerer Konzentration, also langsamem Wach-

tum, können bis zu 50 % der Kristalle die charakteristische Schwalbenschwanzform zeigen, die sehr stark an die bekannten Gipszwillinge erinnert.

Die Zwillinge kommen so zustande, daß das eine Kristallindividuum um die a-Achse als Zwillingsachse um 180° gedreht erscheint, wobei die b (010)-Flächen in eine Ebene fallen. Der Zwillingskristall erhält also als neues Symmetrieelement lediglich eine zweizählige Achse.

Oft sind die Zwillinge dadurch ausgezeichnet, daß die h ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) und i ($11\bar{1}$)-Flächen auffallend groß entwickelt sind.

Zu den Kristallzeichnungen wäre noch folgendes zu sagen (siehe Seite 41 – 42):

Fig. A stellt einen Kristall mit sämtlichen beobachteten Flächen dar.

Fig. B Kopfbild eines solchen Ideal-Sammelindividuums.

Fig. C zeigt die einfachste beobachtete Kombination von a, b, c und d, welche namentlich bei raschem Wachstum aus schwach saurer Lösung entsteht.

Fig. D und E sind häufig auftretende Formen.

Fig. F zeigt eine charakteristische Hohlform.

Fig. G stellt die typische Sanduhrform eines nach 010 tafligen Individuums dar (Hohlform).

Fig. H und J zeigen typische Schwalbenschwanzzwillinge.

Fig. K stellt einen Querschnitt durch einen solchen Zwillling dar, der erkennen läßt, daß keine Spiegelebene als neues Symmetrieelement auftritt.

Die Figuren C, F und H zeigen eine oft beobachtbare Streifung auf 010 parallel der Kante 010 – 011 oder, was auf das gleiche herauskommt, 010 – 001 (b – e oder b – c).

Übrige Eigenschaften der Kristalle von Anthracen-1-8-disulfosaurem Natrium

Die oben kristallographisch beschriebenen Kristalle zeichnen sich weiter aus durch eine sehr hohe Licht- und Doppelbrechung sowie durch starke Dispersion des Lichtes. Leider konnten diese Eigenschaften wegen dem Fehlen der nötigen Instrumente nicht quantitativ bestimmt werden.

Zusammenfassung

1. Die noch weitgehend unbekanntes Anthracensulfosäuren wurden aus den entsprechenden Anthrachinonsulfosäuren durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak dargestellt.

2. Von den Anthracen-1- und 2-monosulfosäuren und von den Anthracen-1-5-, 1-8- und 2-6-disulfosäuren wurden die Sulfochloride, Sulfamide und Sulfanilide hergestellt und charakterisiert.

3. Es wurde ein Versuch unternommen, die Verschiedenheit der Reduzierbarkeit der Anthrachinonsulfosäuren zu erklären.

4. Von den 1-, 2-, 1-5-, 1-8- und 2-6-Anthracensulfosäuren wurden die freien Säuren und die Na-, K-, Mg-, Ca-, Ba-, Fe-, Ni-, Mn-, Pb-, Zn- und Cu-Salze hergestellt, ihre Kristallwassergehalte und ihre Löslichkeiten bestimmt.

5. Es wurde versucht, Zusammenhänge herauszufinden zwischen: Löslichkeit und Kristallwassergehalt sowie zwischen Löslichkeit und Radius des Kations.

6. Die Fluoreszenzfarben der verschiedenen Lösungen wurden verglichen.

7. Das einzige Salz, das in großen Kristallen erhalten wurde, das Anthracen-1-8-disulfosaure Natrium mit 4 Mol Kristallwasser wurde kristallographisch bestimmt und ausführlich beschrieben.

Leer - Vide - Empty

Lebenslauf

Am 1. Januar 1920 wurde ich, Peter Stuker, Bürger von Bowil (Bern), in Zürich geboren. Vom 4. bis 9. Lebensjahr lebte ich im Tessin (Melide und Bissone), wo ich auch die drei ersten Schuljahre absolvierte. In Affoltern am Albis besuchte ich den Rest der Primarschule sowie die drei Sekundarschulklassen. Am Institut Juventus in Zürich bereitete ich mich dann auf die Aufnahmeprüfung an die Eidg. Technische Hochschule vor, welche ich im Herbst 1938 bestand. Ab 1940 verzögerte sich mein Studium sehr erheblich durch die vielen, zum Teil längeren Militärdienste. Im Frühling 1944 erhielt ich das Diplom als Ing.-Chemiker und begann sofort unter der Leitung von Prof. Dr. *H. E. Fierz* die vorliegende Arbeit.

Zürich, Frühjahr 1946.

P. Stuker.