

Kern, da bei der Oxydation mit Salpetersäure in Gegenwart von Brom bei 170° die

VII. Tetrabromphtalsäure entsteht. Diese Säure wird von den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel nur wenig gelöst, krystallisirt übrigens in Nadeln und schmilzt bei 266°. Beim Schmelzen entsteht das Anhydrid der Tetrabromphtalsäure, welches zu farblosen, glänzenden Nadelchen sublimirt. Mit Resorcin zusammengeschmolzen, liefert die Säure, resp. ihr Anhydrid, ein Fluorescein, das ohne Zweifel mit dem Eosin isomer ist.

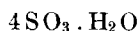
Zum Schlusse sei mir gestattet, Hrn. Prof. V. Merz für die mir bei meiner Untersuchung in Rath und That geleistete Hülfe meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. Merz.

### 537. Rud. Weber: Ueber achtfachschwefelsaure Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die Existenz des vom Verfasser aufgefundenen, nach der empirischen Formel



zusammengesetzten Hydrates liess vermuthen, dass Salze von einem grösseren Säuregehalte als die bisher bekannten bestehen.

Ein in dieser Absicht angestellter Versuch ergab, dass sich tatsächlich derartige Verbindungen darstellen lassen, welche gut krystallisiren und leicht isolirbar sind.

Zur Darstellung solcher Verbindungen wurde folgender Weg eingeschlagen:

Sorgfältig getrocknete Sulfate wurden in einer zugeschmolzenen Röhre mit Schwefelsäureanhydrit in Berührung gebracht, welches nach dem vom Verfasser früher beschriebenen Verfahren und zwar in folgender Weise hergestellt ist:

In ein mit Ansatzbehälter versehenen knieförmigen Rohre von 7—8 mm Durchmesser und etwa 130 mm Schenkellänge wird möglichst reines Schwefelsäureanhydrit gegossen und nach erfolgtem Zuschmelzen des offenen Schenkels eine Destillation bei gelinder Wärme vorgenommen. Der Ansatzbehälter wird dann abgeschmolzen, und nachdem durch nochmalige Destillation die letzten Antheile von Hydrat beseitigt

worden, wird der leere Schenkel etwa in der Hälfte seiner Länge abgeschnitten. Das trockne Sulfat wird nun rasch eingeschüttet und das Rohr zugeschmolzen.

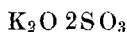
Dieses so gefüllte Rohr wird in geneigter Stellung in ein Wasser- oder Oelbad eingetaucht: das in dem erhitzten Bade schmelzende Schwefelsäureanhydrit vereinigt sich alsbald mit den Sulfaten; es entstehen zwei klare, flüssige, nicht miteinander mischbare Schichten. Die obere ist das nicht in die Verbindung eingetretene Anhydrit, die untere enthält die neue Verbindung mit etwas freiem Anhydrit.

Dieses allgemein geschilderte Verfahren erheischt bei den verschiedenen Basen Modifikationen, welche die nachstehende Specialbeschreibung darlegt.

#### Kaliumverbindung.

Nachdem der eine Schenkel eines mit reinem Schwefelsäureanhydrit gefüllten, knieförmig gebogenen Rohres durch Erhitzen von den anhaftenden Resten von Anhydrit befreit ist, wird derselbe geöffnet, um in ihn reines wasserfreies Kaliumsulfat zu schütten. Alsdann wird er vorsichtig zugeschmolzen, und nach dem Erkalten wird das Rohr so gedreht, dass das Kaliumsulfat mit dem Schwefelsäureanhydrit in Berührung kommt. Hierauf wird das Rohr in ein Wasserbad untergetaucht und langsam erhitzt. Nach kurzer Zeit hat die Vereinigung stattgefunden, und man bemerkt, dass sich zwei Schichten abgesondert haben. Beim langsamen Erkaltenlassen krystallisiren aus der unteren Schicht schön ausgebildete Prismen von anscheinend rechtwinkliger Basis aus. Es wird nun das Rohr geöffnet und das flüssige Anhydrit von den Krystallen abgegossen, das Rohr aber wieder geschlossen. Wenn nun das Rohr wieder erhitzt wird, so schmelzen die Krystalle, und nach dem Erkalten lässt sich abermals Anhydrit von den Prismen abgiessen. Durch nochmalige Wiederholung dieser Operation lässt sich die Verbindung analysenrein darstellen. Das an den Glaswandungen anhaftende Anhydrit lässt sich durch Erwärmen leicht entfernen.

Die Verbindung schmilzt im Anhydrite bei circa  $80^{\circ}$ , sie zersetzt sich im isolirten Zustande langsam bei Siedetemperatur des Anhydrites und zerfällt schnell bei stärkerem Erhitzen, wobei dann zunächst das bekannte zweifachsaure Salz



und schliesslich bei entsprechender Temperatur einfaches Kaliumsulfat verbleibt.

Die Zusammensetzung der Verbindung kann durch direkte Bestimmung des Gehalts an Kali und Schwefelsäure ermittelt werden.

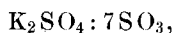
Einfacher und dabei doch sicher ist die Bestimmung der Gewichtszunahme einer genau gewogenen Partie trocknen Sulfats.

Zu dem Ende bringt man in ein, wie vorher beschrieben, präparirtes Rohr eine gewogene Menge sorgfältig getrocknetes Kalisulfat, sorgt dafür, dass alles Sulfat mit Anhydrit in Berührung kommt, und behandelt es weiter wie bei der präparativen Methode beschrieben. Dann verschliesst man das Rohr, aus dem man die letzten Spuren des an den Rohrwandungen und Krystallen anhaftenden Anhydrites vertrieben hat, durch eine dicht anpassende Einsatzkappe, wägt und ermittelt die Tara des sorgfältig gereinigten und getrockneten Rohres.

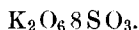
Nach diesem Verfahren ergaben sich folgende numerische Resultate:

Angewendetes schwefel-saures Kali	Gewicht der entstandenen Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.3455	1.488	76.78 pCt.
0.3400	1.540	77.92 »
0.559	2.465	77.31 »
0.3665	1.638	77.62 »

Die Zahlen entsprechen einem Aequivalentverhältnisse des Kaliumsulfats zu dem aufgenommenen Anhydrit wie



oder der empirischen Formel



Nach derselben hätte sich die Aufnahme an Anhydrit auf 76.29 pCt. zu beziffern.

#### Rubidiumverbindung.

Das dem Kalium so nahe stehende Rubidium bildet gleichfalls ein analoges übersaures Sulfat.

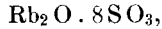
Es wird zur Darstellung desselben der gleiche Weg eingeschlagen: aus Chlorrubidium bereitetes, durch Erhitzen mit etwas kohlen-saurem Ammon sorgfältig entsäuertes und völlig entwässertes Sulfat wird in abgewogener Menge mit dem Anhydrite in dem oben beschriebenen Rohrrapparat zusammengebracht und im Wasserbade erhitzt. Die Vereinigung erfolgt leicht; bei weniger als 100° bilden sich unmischbare Schichten, deren obere wieder aus ungebunden gebliebenem Anhydrit besteht. Durch zweimalige Krystallisation, sowie durch gelindes Erwärmen lässt sich die Verbindung von anhaftendem Anhydrit befreien.

Dieselbe krystallisirt, wie das Kaliumsals in Prismen von anscheinend rechtwinkeligem Querschnitt. Sie zersetzt sich wie ersteres langsam bei der Siedehitze des Anhydrites.

Die Zusammensetzung, in gleicher Weise wie die des Kalium ermittelt, ergab:

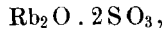
Angewendetes Sulfat	Gewicht der entstandenen Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.5185	1.5085	65.62 pCt.

Diesen Zahlen entspricht die empirische Formel:



welche eine Anhydritaufnahme von 67.74 pCt. ergibt.

Wird dieses übersaure Rubidiumsalsz erhitzt, so entweichen leicht 6 Moleküle Anhydrit und es verbleibt ein zweifachsaures Salz



dem zweifachsaurem Kali entsprechend.

#### Cäsium-Verbindung.

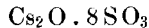
Das Cäsium bildet gleichfalls ein übersaures Salz von analoger Zusammensetzung. Es ist wesentlich leichter als das Kaliumsalsz schmelzbar und schwieriger von dem überschüssigen Anhydrit zu trennen, von welchem es bei seiner Bildung eine grössere Menge als das Kaliumsalsz zurückhält.

Es ist anscheinend isomorph mit den vorstehend beschriebenen.

Die quantitative Zusammensetzung wurde nach der obigen Methode ermittelt und stellt sich ziffermässig, wie folgt, dar:

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.767	1.863	58.88 pCt.

Nach der Formel:



hat die Aufnahme 60.75 pCt. zu betragen.

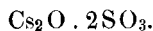
Das Cäsium bildet auch ein zweifachsaures Salz, und dieses entsteht aus dem achtfachsauren durch starkes Erhitzen bis zum Glühen.

Dasselbe ist, wie das Kaliumsalsz schmelzbar und erstarrt kristallinisch beim Erkalten.

Seine Zusammensetzung, aus folgenden Versuchsdaten sich ergebend.

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.766	0.946	20.03 pCt.
0.685	0.867	20.94 »

entspricht der empirischen Formel:



Diese Formel verlangt eine Aufnahme von 18.92 pCt.

## Ammoniumverbindung.

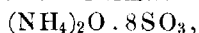
Auch das zu der Gruppe des Kalium gehörende Ammonium, deren Salze eine so auffallende Analogie mit denen des ersteren zeigen, bildet ein 8 Moleküle  $\text{SO}_3$  enthaltendes Salz. Wesentlich schwerer lässt es sich indessen isoliren. Zur Darstellung desselben bringt man das sorgfältig getrocknete einfache Sulfat mit dem reinen Anhydrite in Berührung. Die Vereinigung erfolgt merklich leichter als bei dem Kaliumsulfat und schon unter der Siedehitze des Wassers löst sich bei Bildung von zwei Schichten das Ammonsulfat im überschüssigen Anhydrite auf. Die Krystalle des übersauren Ammoniumsalses lassen sich nicht wie die des Kaliums durch wiederholtes Schmelzen, Auskrystallisirenlassen und successives Abgiessen des überschüssigen Anhydrites reinigen, weil sie immer noch merkliche Mengen Anhydrit einschliessen. Um das in Rede stehende Salz möglichst rein zu erhalten, erwärmt man den Rohrschenkel, in welchem sich das zu isolirende übersaure Salz befindet, im Wasserbade während ungefähr einer halben Stunde auf ca.  $60^\circ$ , wobei das überschüssige Anhydrit abdestillirt.

Bei der Ermittlung der Zusammensetzung wurde der Umstand besonders berücksichtigt, dass die Reste des anhaftenden Anhydrites nur mit besonderer Vorsicht zu entfernen sind.

Als numerisches Resultat ergab sich folgendes:

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
0.343	1.582	78.31 pCt.
0.8055	4.478	82.00 »
0.6345	3.108	79.60 »

Diese Zahlen führen zu der Formel:



nach welcher die Gewichtszunahme sich auf 80.92 pCt. Anhydrit zu beziffern hätte.

## Verhalten des Natrium-Sulfates.

Beim Zusammenbringen von Natriumsulfat und Schwefelsäureanhydrit trat wider Erwarten die oben geschilderte Reaktion nicht ein. Selbst bei einer Temperatur von  $150^\circ$  in Oel oder Luftbade vereinigten sich beide Körper nicht zu einer solchen Verbindung.

Bei über  $150^\circ$  bildete sich eine zusammengefrittete Masse, welche nahezu die Zusammensetzung des bekannten doppelt schwefelsauren Natrons zeigte.

## Verhalten des Lithium-Sulfates.

Auch das der Alkali-Gruppe verwandte Lithium bildet ein solches übersaures Salz nicht. Das trockene Sulfat löst sich in dem ge-

schmolzenen Anhydrite nicht auf, und es destillirt bei gelinder Wärme der an dem Sulfate haftende Rest vollständig fort.

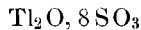
### Thallium-Verbindung.

Von der Gruppe der schweren Metalle bildet nur Thallium, welches ja dem Kalium in vieler Beziehung verwandt ist, dieses übersaure Salz.

Dasselbe entsteht wie die übersauren Alkalisalze. Leicht schmilzt das Thalliumsulfat mit dem Anhydrite und zwar schon bei einer unter 100° liegenden Temperatur zusammen und nimmt nur einen entsprechenden Antheil Anhydrit auf. Beim Erkalten entstehen aus der flüssigen Masse prismatische, der Kaliumverbindung anscheinend isomorphe Krystalle. Dieses Salz ist sehr leicht schmelzbar, erstarrt schwerer als das Anhydrit und ist deshalb durch Krystallisation nicht so vollständig wie das Kaliumsalz von den Anhydritresten zu befreien. Es gelingt dies am besten, wenn man die Masse längere Zeit auf 60° in der geschlossenen Röhre erwärmt. Seine Zusammensetzung, ausgeführt in der mehrfach geschilderten Weise, ergab sich folgendermaassen:

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
1.155	2.564	54.93 pCt.
1.172	2.463	52.42 »

Nach der Formel:



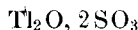
bezieht sich die Gewichtszunahme auf 52.63 pCt.

Das Thallium bildet auch wie das Kalium ein zweifach saures Sulfat. Dasselbe entsteht, wenn das übersaure Salz in der Röhre so stark erhitzt wird, bis die Anfangs blasige Masse durchweg geschmolzen ist. Dieselbe erstarrt krystallinisch.

Es ergaben:

Angewendetes Sulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
1.561	1.803	13.42 pCt.
0.664	0.769	13.65 »

Nach der Formel:



hätte die Aufnahme 13.7 pCt. betragen müssen.

Die Ueberführung in einfaches Sulfat findet wie bei der Kalium-Verbindung erst bei hoher Temperatur statt.

Auf die oben beschriebenen Fälle beschränkt sich die Zahl jener übersauren Salze. Weder die alkalischen Erden, Baryum u. s. w., noch die schweren Metalle Zink, Nickel, Silber u. s. w. ergaben dieselben.

Von dem Silber lässt sich sehr leicht auf obigem Wege ein zweifach saures Salz herstellen, welches sich auf die Weise bildet, dass das Sulfat mit dem Anhydrit in der zugeschmolzenen Röhre vereinigt, und das Produkt soweit erhitzt wird, bis dasselbe klar geschmolzen ist. Das krystallinische Salz ist nach der Formel  $\text{Ag}_2\text{O}, 2\text{SO}_3$  zusammengesetzt.

Es ergaben nämlich:

Angewendetes Silbersulfat	Gewicht der Verbindung	Aufgenommenes Anhydrit in Procenten
1.044	1.292	19.20 pCt.
1.143	1.459	21.65 »
0.926	1.161	20.24 »

Nach der obigen Formel beziffert sich die Menge des aufzunehmenden Anhydrites auf 20.40 pCt.

#### Zusammenfassung.

Nach diesen Beobachtungen vermag also die Schwefelsäure Salze zu bilden, welche weit über den bisher angenommenen Grad der Verbindungsfähigkeit hinaus gehen.

Ein ferneres Ergebniss ist, dass die Glieder der Alkali-Reihe sich hinsichtlich der Fähigkeit solche Salze zu bilden unterscheiden, indem das Natrium derartige Verbindungen wie die Kaligruppe, dem das Thallium nahe steht, nicht bildet. Auch das der Alkaligruppe verwandte Lithium ist nicht befähigt ein derartiges Salz hervorzu-  
bringen.