

579. Hans Schulze: Ueber pyroschwefelsaure Salze.

(Eingegangen am 21. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Rud. Weber hat kürzlich¹⁾ eine interessante Arbeit über achtfach-schwefelsaure Salze veröffentlicht, die er sämmtlich dadurch erhielt, dass er die trockenen normalen Sulfate mit Schwefelsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Es gelang ihm auf solche Weise, die Octosulfate des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Ammoniums und Thalliums herzustellen, indess sich vom Natrium und Silber nur Disulfate erhalten liessen. Die Disulfate jener anderen Metalle aber bilden sich leicht beim Erhitzen der Octosulfate.

Auch ich beschäftigte mich vor längerer Zeit mit Versuchen in ähnlicher Richtung. Nur beabsichtigte ich, pyroschwefelsaure Salze darzustellen und begnügte mich zu dem Zwecke Schwefelsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur auf Sulfate einwirken zu lassen. Soweit R. Weber bei seinen Experimenten zu Pyrosulfaten gelangte, kann ich dessen Angaben nur bestätigen, und ich würde darauf verzichten, meine eigenen Erfahrungen über dieses Reaktionsgebiet gleichfalls zu veröffentlichen, wenn ich nicht in der Lage wäre, die Beobachtungen Weber's in mehrfacher Beziehung wesentlich zu ergänzen.

Ich hatte wahrgenommen, dass sich Schwefelsäureanhydrid mit Kaliumsulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit verbindet. Diese Beobachtung war mir insofern interessant, als die chemische Literatur über die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander Unklares und Widersprechendes bietet. So berichtet H. Rose²⁾, dass gepulvertes schwefelsaures Kalium den Dampf des Anhydrides sehr langsam absorbire und ihn beim Erwärmen völlig wieder entwickele. Die Angabe in Gmelin-Kraut's Handbuch (6. Aufl.) besagt, Schwefelsäureanhydrid vereinige sich nicht bei gewöhnlichem Druck (H. Rose), wohl aber bei erhöhtem Druck mit Kaliumsulfat. Schultz-Sellack aber, der hierfür citirt ist, sagt wörtlich aus »bei gewöhnlicher Temperatur (!) wirkt Schwefelsäureanhydrid nicht auf das normale Sulfat, wie schon H. Rose bemerkt hat; das erhitzte Sulfat aber nimmt das Anhydrid auf«³⁾. Er erhitzte darum das trockene Sulfat mit dem Anhydrid in einer geschlossenen Röhre. Da auch R. Weber in analogem Verfahren höhere Temperatur anwendet, um beide Körper mit einander zu vereinigen, so sei nochmals ganz besonders darauf aufmerksam gemacht, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Und mehr noch: die Bildung

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2497.

²⁾ Pogg. Ann. 38, 117.

³⁾ Diese Berichte IV, 113.

des Polysulfates vollzieht sich sogar unter lebhafter, von Wärmeentwicklung begleiteter Reaktion. Das Anhydrid wird unter Zischen aufgenommen, und geräth zugleich — im Ueberschuss angewendet — in heftiges Sieden.

Ich ging bei meinen Versuchen von rektificirtem Schwefelsäureanhydrid aus, das ich direkt mit den trockenen, feingeriebenen Sulfaten zusammenbrachte, und zwar verwendete ich die letzteren hierbei in Mengen von 20—50 g. Mehrere Sulfate nehmen das Anhydrid mit ähnlicher, äusserlich wahrnehmbarer Energie auf wie das Kaliumsalz. Dies gilt insbesondere von denen des Natriums, Ammoniums, Silbers und Thalliums. Es ist aber nicht immer leicht und in einigen Fällen sogar nie möglich gewesen, eine vollständige Ueberführung der Sulfate in Pyrosulfate zu erreichen. Zum Theil liegt dies wohl daran, dass Umhüllungen eintreten, die auch bei feiner Vertheilung Partikel der Sulfate vor der Einwirkung des Anhydrides schützen. Immerhin führten die Versuche zu der Erkenntniss, dass sehr viele normale Sulfate Schwefelsäureanhydrid aufzunehmen im Stande sind. Dieselben wurden in kleinen Retorten mit dem Anhydrid durchtränkt und alsdann unverweilt vom Ueberschusse des letzteren durch Erhitzen im Sand- oder Wasserbade, im Allgemeinen aber bei Temperaturen von 100—120° befreit. Es muss vorläufig unentschieden bleiben, ob auch bei diesem einfachen Verfahren zunächst die von Weber entdeckten Octosulfate entstehen; in solchem Falle erlitten sie bei meinen Versuchen während der Austreibung des Anhydrides in relativ hoher Temperatur den Zerfall in Disulfat und Anhydrid, den Weber beim Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalze beobachtete, während er beim Silber und Natrium direkt und überhaupt nur zum Disulfat gelangte.

Ich erhielt auf beschriebene Weise aus Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid nach heftiger Reaktion eine zusammengebackene, ohne Zersetzung schmelzbare Masse mit 62.48 bis 62.77 pCt. SO_3 . Dieselbe ist also fast reines Pyrosulfat, dem ein Gehalt von 62.94 pCt. SO_3 entspricht. Das geschmolzene Salz erstarrt krystallinisch; in Hohlräumen kann man es zuweilen in Gestalt höchst feiner Nadelchen beobachten.

Natriumpyrosulfat von gleicher Reinheit auf solchem Wege darzustellen, ist nicht geglückt. Die Analyse des gleichfalls gesinterten Produktes ergab stets die Gegenwart noch unveränderten Sulfates, von dem höchstens 85 pCt. sich in Pyrosulfat umgewandelt zeigten. Nach Weber soll die Vereinigung des Natriumsulfates mit dem Schwefelsäurehydrid erst bei Temperaturen oberhalb 150° eintreten — eine Wahrnehmung, die mit meinen Beobachtungen nicht im Einklang steht.

Möglicherweise lässt sich die Lebhaftigkeit der Reaktion nicht mehr bemerken, wenn man mit kleinen Mengen experimentirt.

Das Ammoniumpyrosulfat entsteht auf angegebenem Wege gleichfalls ausserordentlich leicht. Beim Uebergiessen des normalen Sulfates mit Anhydrid bildet sich unter starker Erhitzung eine durchscheinende Masse, die in amorphe Stücke von sehr reinem Pyrosulfat übergeht, wenn man das überschüssige Anhydrid im Wasserbade vertreibt. Die alkalimetrische Bestimmung des aufgenommenen Schwefelsäureanhydrides ergab bei Produkten verschiedener Darstellung Gehalte von 37.60 und 37.71 pCt., während der Theorie 37.74 pCt. entsprechen. Das Pyrosulfat des Ammoniums ist bisher noch nicht dargestellt und beschrieben worden. Aus dem Octosulfat wird es sich zweifellos durch Erhitzen auf 100⁰ erhalten lassen. — Das Salz schmilzt leicht und ohne Zersetzung; beim Erkalten des Schmelzflusses erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. Es zerfliesst an der Luft sehr rasch, und aus der entstehenden Flüssigkeit scheidet sich Hydrosulfat in Krystallen aus.

Die bereits von Weber beschriebenen Pyrosulfate des Silbers und Thalliums bilden sich gleich denen der Alkalien schon bei blossem Zusammenbringen der Sulfate mit Schwefelsäureanhydrid und gleichfalls unter lebhafter Reaktion. Die Analysen führten fast genau zur Constitution der reinen Disulfate. Beide lassen sich unzersetzt schmelzen und erstarren beim Abkühlen krystallinisch.

Aber auch die Sulfate des Baryums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Zinkes und Bleies sind fähig, Schwefelsäureanhydrid aufzunehmen. Freilich gelang es nicht bei allen, reine Pyrosulfate zu erhalten. Insbesondere blieben bei Blei und Zink die aufgenommenen Anhydridmengen weit unter denen, welche der Zusammensetzung der Pyrosulfate entsprechen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man durch Anwendung des Weber'schen Verfahrens, d. h. durch Erhitzen der Sulfate mit Schwefelsäureanhydrid in geschlossenen Röhren und Entfernen des Anhydridüberschusses bei möglichst niedriger Temperatur auch die Disulfate dieser Metalle rein erhalten wird, insbesondere wenn man, wie es Weber gethan zu haben scheint, mit kleinen Mengen arbeitet. Möglich ferner, dass sich noch andere Sulfate als aufnahmefähig für das Anhydrid erweisen werden. Wenigstens habe ich für Kobalt-, Nickel- und Mangansalz bestimmte Andeutungen hierfür gewonnen, insofern die Sulfate dieser drei Metalle bei mehreren Versuchen um 5—7 pCt. an Gewicht zunahmen und beim Erhitzen Anhydriddämpfe entwickelten.

Die Pyrosulfate der alkalischen Erden und des Magnesiums erhielt ich — wenn auch nicht bei jedem Versuche, so doch zuweilen — rein und frei von Sulfat. Die Analyse der betreffenden Produkte ist

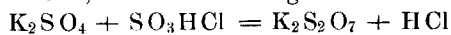
sehr einfach durch Bestimmung des Gewichtsverlustes ausführbar, den sie beim Glühen erleiden. So verlor das

	I.	II.	III.	Berechnet
Baryumsalz	23.80	26.01	25.42	25.56 pCt.
Strontimsalz	29.57	24.33	—	30.36 »
Calciumsalz	36.88	33.43	29.18	37.04 »
Magnesiumsalz	38.11	29.09	41.10	40.00 »
Zinksalz	24.45	18.13	—	33.19 »
Bleisalz	14.10	15.64	12.22	20.89 »

Alle diese mehr oder minder reinen Pyrosulfate erhält man in Form lockerer oder schwach gesinterter Massen, die an der Luft lebhaft Feuchtigkeit anziehen und in Berührung mit Wasser unter starker Erhitzung heftig zischen.

Da sich die Pyrosulfate der Alkalien, wie schon Berzelius beobachtete, leicht durch Erhitzen von Hydrosulfaten erhalten lassen, so habe ich versucht, auch andere Pyrosulfate auf gleiche Weise darzustellen. Die zur Erlangung des Baryum- und des Magnesiumsalzes unternommenen Versuche ermuthigten jedoch nicht zu weiterer Verfolgung dieses Weges. Das Ammoniumhydrosulfat verliert zwar beim Erhitzen auf 250—300° im Luftstrome Wasser, noch bevor dieses vollständig entwichen ist, aber auch Schwefelsäure, so dass ich Produkte mit höchstens 74.44 pCt. SO₃ erhielt (Pyrosulfat = 75.47 pCt., Hydrosulfat 69.56 pCt.). Baryumhydrosulfat aber (durch Verreibung des Sulfates mit der erforderlichen Menge 66 procentiger Schwefelsäure bereitet) erweicht beim Erhitzen zu einer dickbreiigen und zähen Masse, die im Luftstrom schon bei Temperaturen unter 300° allmählich in normales Sulfat übergeht, ohne bei irgend einer niederen Temperatur unter Wasserverlust Pyrosulfat zu bilden.

Besser gelang die Erzeugung verschiedener Pyrosulfate durch Erhitzen von Sulfaten mit Chlorsulfonsäure. Schiff ¹⁾ hat auf solche Weise das Kaliumsalz, und zwar vermöge der Reaction



erhalten. Ich habe mich begnügt, in analoger Weise das Natrium-, Ammonium- und Baryumsalz darzustellen. Ammonium- und Natriumsulfat erhitzen sich ziemlich stark, wenn man sie mit Chlorsulfonsäure durchtränkt, während sich beim Baryumsulfat nur schwache Erwärmung wahrnehmen lässt. Um vollständige Umwandlung zu erreichen, ist ein Ueberschuss an Chlorsulfonsäure anzuwenden, der nach beendeter Reaction abdestillirt wird. Beim Ammoniumsalz erhält man hierbei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 168.

eine klare, geschmolzene Masse, die zur vollständigen Entfernung der Chlorsulfonsäure so lange erhitzt werden muss, bis Schwefelsäureanhydrid zu entweichen beginnt. Das zurückbleibende Ammoniumpyrosulfat erstarrt beim Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse, die indess nie ganz chlorfrei erhalten werden konnte. Einige Schwefelsäurebestimmungen ergaben 74.93 bis 75.91 pCt. SO_3 (statt 75.47 pCt.). Dass das mittelst Chlorsulfonsäure erhaltene Natrium- und Barytsalz wirklich Pyrosulfat ist, wurde durch Ermittlung der Gewichtszunahme gewogener Mengen der trockenen Sulfate festgestellt. Denn es nahmen zu

20.4 g NaSO_4 um 11.7 g (statt 11.5 g)

26.0 g BaSO_4 um 9.5 g (statt 9.0 g).

580. Paul Jannasch: Ueber Monobromparaxylole.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu meinem nicht geringen Erstaunen las ich in dem letzten, 15. Hefte dieser Berichte p. 2379 die von Oscar Jacobsen gemachte Entdeckung, dass die aus Brom und Paraxylole gebildete Monobromverbindung nicht, wie ich früher feststellte¹⁾, eine in der Kälte zu grossen, bei 10^0 schmelzenden Blättern vollständig erstarrende, constant bei $199.5\text{—}200.5^0$ siedende Flüssigkeit sei, sondern in Eiswasser, oder Kältemischungen flüssig bleibe und um etwa 5^0 höher siede. überhaupt die alten physikalischen Eigenschaften des zuerst von Fittig und mir²⁾ von dem gewöhnlichen Bromtoluolgemisch³⁾ aus synthetisch aufgebauten Derivates zeige. Da ich das schön krystallisirende Monobromparaxylole wiederholt darzustellen Veranlassung hatte, und zwar nicht bloss in kleinen Mengen⁴⁾, hierbei aber niemals bei demselben andere Eigenschaften, als die von mir a. a. O. genau beschriebenen beobachtete, so war damit schon jedes in das Bereich der Möglichkeit gehörende zufällige Versehen meinerseits thatsächlich ausgeschlossen. Einer Neudarstellung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 79.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 283.

³⁾ cf. meine Abhandlung: »Die Bildung von isomeren Toluolabkömmlingen« in den Nachr. der königl. Ges. der Wissensch. an der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen, December 1883, 381.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 284.