

225. Julius Obermiller: Eine eigenartige Umwandlung phenolsulfonsaurer Salze beim Erhitzen.

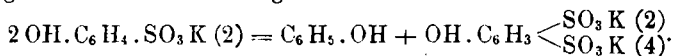
[Vierte Mitteilung über die Sulfonsäuren des Phenols.]

(Eingegangen am 15. April 1910.)

Die Monokaliumsalze der *o*- und der *p*-Phenol-sulfonsäure¹⁾ weisen bekanntermaßen einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt auf, der beim Salze der *ortho*-Säure bei 255—260° und bei demjenigen der *para*-Säure bei 325—330° liegt. Diese Erscheinung des Schmelzens der kein Krystallwasser enthaltenden Salze schien mir um so auffallender zu sein, als es sich hierbei also nicht um ein einfaches Schmelzen im Krystallwasser handeln kann, und als andererseits die sulfonsauren Salze ganz allgemein beim trocknen Erhitzen schließlich zu verkohlen pflegen, ohne vorher in einen flüssigen Zustand übergegangen zu sein.

Wie ich nun festgestellt habe, ist das bei den beiden Salzen zu beobachtende Schmelzen nur scheinbarer Art und keineswegs ein vollständiges. Es findet hierbei nämlich ganz plötzlich eine eigenartige, spontane Umwandlung statt, wobei freies Phenol abgespalten wird, das trotz der relativ hohen Temperatur in flüssigem Zustande austritt, wodurch die Erscheinung des Schmelzens vorgetäuscht wird. Beläßt man das Salz noch einige Zeit bei derselben Temperatur, so verflüchtigt sich das Phenol, und es hinterbleibt ein weißer Rückstand, der bei einer weiteren Steigerung der Temperatur jetzt nicht mehr schmilzt, sondern schließlich direkt zu verkohlen beginnt.

Bei dem etwas niedriger schmelzenden Salze der *ortho*-Sulfonsäure habe ich diese Umwandlung näher verfolgt. Ich konnte dabei feststellen, daß etwa die Hälfte der dem Salze entsprechenden Phenolmenge in freiem Zustande abgeschieden wird, und daß das in festem Zustande zurückbleibende Reaktionsprodukt fast ausschließlich aus dem Salze der Phenol-2,4-disulfonsäure besteht, welche letztere ich unschwer in Form ihres nach meinen früheren Untersuchungen²⁾ besonders charakteristischen Dibariumsalzes zu erkennen vermochte. Die fragliche Umsetzung dürfte demnach, zur Hauptsache wenigstens, in folgendem Sinne vor sich gehen:



¹⁾ Das Kaliumsalz der nicht leicht zugänglichen *meta*-Säure stand mir noch nicht zur Verfügung.

²⁾ Diese Berichte 40, 3640 [1907].

Außer dieser 2.4-Disulfonsäure konnte ich aus dem Reaktionsmenge aber auch noch eine in allerdings recht geringer Menge nur gebildete weitere Säure, die ich mit großer Bestimmtheit als die Phenol-2.4.6-trisulfonsäure ansprechen darf, in Form ihres Barium-, wie auch Kaliumsalzes isolieren.

Von ganz besonderem Interesse dürfte es dann weiterhin noch sein, daß hierbei sogar auch etwas von dem Salze der isomeren *para*-Säure entstanden war, die ich in Form ihres besonders charakteristischen Monomagnesiumsalzes abzuscheiden vermochte. Seiner geringen Menge halber war es mir allerdings nicht möglich gewesen, dieses selbst in kaltem Wasser noch zu mindestens 20% lösliche Salz in ganz einwandfrei reinem Zustand zu erhalten, doch war es schon durch seine rein violette Eisenchlorid-Reaktion als Salz einer Phenolmonosulfonsäure zu erkennen. Die Polysulfonsäuren des Phenols geben nämlich nach meinen früheren Ausführungen¹⁾ eine ganz ausgesprochen rote Eisenchlorid-Reaktion. Daß es übrigens das Magnesiumsalz von unverändert gebliebener *ortho*-Säure hätte sein können, darf schon aus dem Grunde als vollkommen ausgeschlossen betrachtet werden, weil dieses Salz der *ortho*-Säure seiner außerordentlichen Leichtlöslichkeit halber praktisch überhaupt nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Wohl aber scheint es nach den analytischen Befunden, als ob das Salz noch gewisse Mengen des leichter krystallisierenden Salzes der *meta*-Säure enthalten hätte, deren gleichzeitige Bildung wohl zu erwarten war, da die *meta*-Derivate nach meinen an anderer Stelle gemachten, spezielleren Ausführungen²⁾ sehr allgemein den stabilsten Charakter zu besitzen scheinen.

Was speziell die Entstehung dieser isomeren monosulfonsauren Salze noch anbetrifft, so dürfte dieselbe durch eine direkte Umlagerung wohl kaum zu erklären sein. Die Umwandlung dürfte vielmehr dadurch wieder zustande gekommen sein, daß ein Molekül des *ortho*-sulfonsauren Salzes seine SO_3K -Gruppe unter Bildung von freiem Phenol abgelöst hat, und daß diese Gruppe dann an ein bereits vorher schon entstandenes Molekül Phenol in anderer Stellung herangetreten ist.

In ganz ähnlichem Sinne wie bei dem *ortho*-sulfonsauren Kaliumsalze scheint die Umsetzung nun auch im Falle des etwas höher »schmelzenden« Salzes der *para*-Säure zu verlaufen, wie aus dem jeweiligen Verhalten der Salze gegen Eisenchlorid geschlossen

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3631 [1907].

²⁾ Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, S. 33. (Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth.)

werden darf. Die Intensität der violetten Eisenchlorid-Reaktion im Falle der *ortho*-Säure ist nämlich etwa 8-mal stärker, als im Falle der *para*-Säure, während die rote Eisenchlorid-Reaktion der 2.4-Disulfonsäure wieder von genau derselben Intensität, wenn auch anderer Nuance, wie diejeniger der *ortho*-Säure ist. Dementsprechend gab auch das beim Erhitzen des *ortho*-sulfonsauren Salzes erhaltene Reaktionsprodukt eine Eisenchlorid-Reaktion von ziemlich genau derselben Nuance, wie sie die 2.4-Disulfonsäure gibt, deren Intensität aber nur noch etwa halb so stark war, als sie es vor dem Erhitzen des Salzes gewesen war, wobei zu bedenken ist, daß nach Abspaltung des Phenols nur noch etwa die Hälfte der Moleküle vorhanden gewesen sein konnte. In übereinstimmender Weise zeigte das Salz der *para*-Säure dann umgekehrt nach dem Erhitzen eine etwa 4-fach intensivere Eisenchlorid-Reaktion, wie vorher, und zwar von derselben Nuance, wie diejenige der 2.4-Disulfonsäure.

Die bei den Kaliumsalzen unter Vortäuschung der Erscheinung des Schmelzens so rasch sich vollziehende Umwandlung konnte ich außerdem nur noch bei dem Natriumsalze der *ortho*-Säure beobachten, aber nur dann, wenn es im Reagenrohr sehr schnell auf hohe Temperatur erhitzt wurde. Das Natriumsalz der *para*-Säure dagegen zeigte diese Erscheinung nicht mehr, ebenso wie auch das Kaliumsalz der *para*-Säure nur schwerer sich umwandelt, als dasjenige der *ortho*-Säure. Es steht dies mit meinen erwähnten früheren Feststellungen in Übereinstimmung, wonach die *para*-Säure eine ziemlich fest haftende Sulfoxylgruppe besitzt.

Die spontane Umwandlung ist nun aber keineswegs auf die »schmelzenden« Salze allein beschränkt. Sie findet vielmehr auch im Falle der »nicht schmelzenden« Natrium-, Barium-, Magnesium- usw. Salze statt, nur geht sie dort bedeutend langsamer und auch erst bei höherer Temperatur vor sich, so daß das dabei sich abspaltende Phenol Zeit findet, sich zu verflüchtigen. Durch seinen Geruch verriet es sich aber sehr leicht schon, und auch die beim Erhitzen dieser sämtlichen Salze immer mehr von Violett nach Rot sich verschiebende Eisenchlorid-Reaktion ist ein deutliches Zeichen dafür, daß sie alle in gleichem Sinne umgewandelt werden. Wenn speziell die Kaliumsalze so ganz besonders leicht zu dieser Umwandlung befähigt sind, so ist dies wieder ein neuer Beweis dafür, daß Kaliumverbindungen manchmal recht starke Reaktionsbeschleunigungen auszulösen vermögen, wie ein ganz eklatanter Fall dieser Art vor nicht zu langer Zeit von W. Wislicenus und M. Waldmüller¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 41, 3334 [1908].

mitgeteilt worden ist, dem ich noch die besonders auch in der Technik recht wohl bekannte Tatsache beifügen möchte, daß Ätzkali-Schmelzen sehr oft weit glatter verlaufen, als Ätznatron-Schmelzen.

Über das hierbei abgespaltene Phenol würde noch zu sagen sein, daß es anscheinend von ganz außerordentlicher Reinheit war. Es krystallisierte schon bei Handwärme ziemlich rasch und vollständig, und ging auch innerhalb eines halben Grades bis zum letzten Tropfen über, so daß es, auf diese allerdings etwas umständliche Art gewonnen, zur Ausführung physikalischer Messungen z. B. sich besonders gut eignen könnte. Nach Jahresfrist war das in einer Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt gewesene Phenol etwas rötlich geworden, und auch nach der jetzt erneuerten, sorgfältigsten Rektifikation kehrte die rote Farbe in derselben Weise langsam wieder. Es scheint mir dies eine Bestätigung für die neuerdings mehr und mehr sich Geltung verschaffende Ansicht zu sein, daß die mit der Zeit eintretende Rotfärbung des Phenols auf Bildung von Oxydationsprodukten zurückzuführen ist¹⁾, von denen speziell das Chinon mit roter Farbe in Phenol löslich ist. Die zur Erklärung dieser Rotfärbung früher meistens bevorzugte Annahme, daß eine geringe Beimengung von kohlenstoffsubstituiertem Phenol, etwa von Kresol, die Veranlassung hierfür sei, da sie die Bildung von Rosolsäure ermöglichen würde, dürfte die in dem vorliegenden Falle beobachtete Rotfärbung wohl kaum erklären können, da es doch wohl höchst unwahrscheinlich ist, daß das aus dem durch mehrfache Umkrystallisation gereinigten Salze abgespaltene Phenol durch ein kohlenstoffsubstituiertes Phenol verunreinigt gewesen ist.

Zu dem bei der Reaktion entstandenen Kaliumsalze der Phenol-2.4-disulfonsäure, das, wie ich neuerdings festgestellt habe, übrigens mit 1 Molekül Wasser krystallisiert, möchte ich bemerken, daß sich dasselbe selbst bei 500° noch nicht verflüssigt, und daß ich bei ihm eine mit dem Erhitzen weiterschreitende Umwandlung nicht habe beobachten können.

Der Eigenart der beschriebenen Umwandlung halber füge ich hier noch einige wenige, mir bekannt gewordene ähnliche Fälle bei. So geht nach Kopp²⁾ das phenol-*p*-sulfonsaure Anilin durch einfaches trocknes Erhitzen unter Freiwerden von Phenol in *p*-Sulfanilsäure über. In gleicher Weise wird nach Baumann³⁾ das Kaliumsalz der Phenylschwefelsäure dadurch in das Salz der Phenol-*p*-sulfonsäure umgewandelt, und ebenso nach Bamberger und Hinder-

¹⁾ Vergl. Gibbs, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1092.

²⁾ Diese Berichte 4, 978 [1871]. ³⁾ Diese Berichte 11, 1907 [1878].

mann¹⁾ das Bariumsalz der Phenylsulfaminsäure in dieses Salz der *p*-Sulfanilsäure. Schließlich gehen noch nach dem bekannten Patente der Chemischen Fabrik Grünau [Landshoff & Meyer²⁾] die Kalium- und die Natriumsalze der α -Naphthylamin-4-sulfonsäure beim Erhitzen glatt in die entsprechenden Salze der 2-Sulfonsäure über.

Experimentelles.

Das zu dem Abspaltungsversuche dienende Monokaliumsalz³⁾ der Phenol-*o*-sulfonsäure stellte ich mir aus dem nach meinen bereits erwähnten Angaben leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Bariumsalz der Säure her durch Zusatz der eben genügenden Menge Schwefelsäure und folgendes Neutralisieren mit Kaliumcarbonat.

100 g des schließlich gewonnenen, absolut trocknen Salzes der *ortho*-Säure erhitzte ich sodann in einer Glasretorte, die nur zur Hälfte damit angefüllt war, vorsichtig im Metallbade nicht über 300°. Nach 1½-stündigem Erhitzen, während welcher Zeit die anfangs sich verflüssigende Masse wieder vollkommen fest geworden war, ging nur noch sehr wenig Phenol über, weshalb ich das Erhitzen jetzt unterbrach. Das abdestillierte Phenol, das in einer Menge von 18 g (= ca. 40% der dem phenolsulfonsauren Kalium entsprechenden Menge) erhalten wurde, besaß eine schneeweiße Farbe und war anscheinend sehr rein.

Die in der Retorte zurückgebliebene Salzmasse, die einen ziemlich starken Phenolgeruch noch besaß, wurde mit 1 l Wasser übergossen, wobei sie mit schwach strohgelber Farbe vollkommen klar in Lösung ging. Hierauf wurde Bleiessig in Mengen von 50 ccm solange zugesetzt (ca. 1 l), als dadurch ein Niederschlag noch hervorgerufen wurde⁴⁾. Schließlich wurde der besseren Form des ausgeschiedenen basischen Bleisalzes halber unter stetem Umrühren bis beinahe zum Kochen erhitzt, und das in großen Mengen vorhandene Salz nach dem Erkalten direkt auf der Nutsche gewaschen, bis das spezifische Gewicht des Waschwassers nicht viel mehr als 1.000 betrug. Die Mutterlauge wurde sodann auf etwa 6 l weiter verdünnt und von der dadurch entstandenen geringen Menge eines weiteren Niederschlags, der beim Erwärmen aber wieder in Lösung ging, nach 24 Stunden abfiltriert.

Das zuletzt erhaltene basische Bleisalz wurde zur Entfernung seines Bleigehaltes zuerst mit der eben nötigen Menge Schwefelsäure behandelt und die dadurch entstandene Lösung der freien Säuren nach Trennung vom Blei-

¹⁾ Diese Berichte **30**, 655 [1897]. ²⁾ D. R.-P. 56563.

³⁾ Seine »Löslichkeitszahl«, d. h. das spez. Gew. seiner bei ca. 15° gesättigten, wäßrigen Lösung beträgt übrigens 1.100, und nicht 1.140, wie ich früher angegeben hatte.

⁴⁾ Zur Abscheidung derartig basischer Bleisalze scheint nach anderweitig inzwischen gemachten Beobachtungen eine Behandlung der Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd empfehlenswerter zu sein, da dieses Salz der Phenol-*m*-sulfonsäure z. B. durch einen Überschuß von Bleiessig wieder gelöst wird.

sulfate solange mit Bariumcarbonat versetzt, bis die kongoblaue Reaktion eben verschwunden war. Das entstandene Sulfoxylsalz¹⁾ wurde dann durch Zusatz von einer dem zugegebenen Bariumcarbonate äquivalenten Menge Bariumhydroxyd in ein entsprechendes Hydroxylsalz²⁾ umgewandelt. Das nach einigem Eindampfen und schließlichem Erkalten abgeschiedene, ziemlich schwer lösliche Hydroxybariumsals erwies sich nach Rückverwandlung in das Sulfoxylsalz mit Hilfe von Schwefelsäure als zum großen Teile aus dem Salze der unverändert gebliebenen *ortho*-Säure bestehend, deren sehr charakteristisches Monobariumsals nach einigem Eindampfen der Lösung auskristallisierte.

Nun wurde in gleicher Weise das das Hauptprodukt bildende, schwerer lösliche Bleisals, vereint mit den von der obigen Trennung stammenden Mutterlauge, in das Hydroxybariumsals umgewandelt und lieferte dabei große Mengen eines schmierigen, kalt und heiß recht schwer löslichen Niederschlages. Dieser wurde in mehreren Fraktionen gewonnen, indem die bei dem Eindampfen abgeschiedene Salzmasse jeweils bis etwa zum spezifischen Gewicht 1.030³⁾ des Ablaufs gewaschen und der letztere zusammen mit der Mutterlauge wieder weiter eingedampft wurde. Die Menge der schließlich hinterbliebenen Mutterlauge vom spez. Gew. 1.300 betrug etwa 20 ccm.

Aus dem abgeschiedenen Hydroxylsals konnte ich durch Rückverwandlung ins Sulfoxylsals 80 g des charakteristischen Dibariumsalzes der Phenol-2.4-disulfonsäure (= ca. 75% der theoretisch möglichen Menge) in bereits ziemlich reinem Zustande gewinnen, und außerdem noch 25 ccm einer Mutterlauge vom spez. Gew. 1.230. Das so erhaltene Sals der 2.4-Disulfonsäure, das durch Umkristallisieren leicht in vollkommen reinen Zustand sich überführen ließ, enthielt noch geringe Mengen eines recht schwer löslichen Bariumsalses, das bei der Behandlung mit Wasser zum Teil ungelöst blieb und zu einem weiteren Teile beim Wiedereindampfen der Lösung in feinkörnigen Krusten an dem Boden des Gefäßes sich festsetzte. Dem ganzen Verhalten des Salzes nach zu schließen schien es das von Senhofer⁴⁾ beschriebene Tribariumsals der Phenol-2.4.6-trisulfonsäure zu sein, von dem speziell gesagt wird, daß es, einmal abgeschieden, nur schwierig wieder in Lösung gehen soll. Da durch direkte Umkristallisation das Sals sich nicht reinigen ließ, so brachte ich durch Zusatz von Schwefelsäure seine leicht lösliche Säure erst in Lösung, neutralisierte dann von neuem mit Bariumcarbonat und dampfte nach dem Abfiltrieren ein, wobei das Sals in den

¹⁾ d. h., daß bei ihm nur die Sulfoxygruppen an der Salzbildung teilgenommen haben. Ein solches Sals zeigt kongoneutrale, aber noch ganz schwach lackmusrote Reaktion.

²⁾ d. h., daß bei ihm sowohl Sulfoxy- wie auch Hydroxygruppen an der Salzbildung sich beteiligt haben. Ein solches Sals zeigt stark lackmusblaue Reaktion.

³⁾ Nach meinen neueren Feststellungen ist dies die von mir früher für erheblich kleiner gehaltene »Löslichkeitszahl« des Hydroxybariumsalses der Phenol-2.4-disulfonsäure.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **170**, 110 [1873].

feinkörnigen Krusten allmählich wieder ausgeschieden wurde. Beim Stehen des gereinigten Salzes mit Wasser nahm das letztere das spez. Gew. 1.020 an, und gab dann mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung, die erheblich gelbstichiger war, als diejenige im Falle der 2.4-Disulfonsäure.

Das daraus hergestellte Hydroxylbariumsals besaß die Löslichkeitszahl 1.003 und war somit erheblich schwerer löslich, als dieses Salz der 2.4-Disulfonsäure.

Das gereinigte Dibariumsals der Phenol-2.4-disulfonsäure besaß genau die ihm zukommende Eisenchlorid-Reaktion wie auch Löslichkeitszahl. Seine 4 Moleküle Krystallwasser gingen, wie zu erwarten war, glatt erst bei 160—170° (6 Stunden) weg.

1.7094 g Sbst.: 0.2684 g H₂O. — 0.3942 g Sbst.: 0.1993 g BaSO₄. —
0.4503 g Sbst.: 0.2280 g BaSO₄.

OH. C₆H₃(SO₃)₂Ba + 4H₂O (461.6). Ber. H₂O 15.61, Ba 29.76.

Gef. » 15.70, » 29.75, 29.81.

Bestimmung der mit Brom nach meinen früheren Angaben¹⁾ abgespaltenen *ortho*- oder *para*-ständigen Sulfoxygruppen:

0.2418 g Sbst.: 0.2451 g BaSO₄. — 0.3694 g Sbst.: 0.3766 g BaSO₄.

2 Moleküle BaSO₄. Ber. 101.14. Gef. 101.36, 101.95.

Durch die dabei erfolgte Bildung von 2.4.6-Tribromphenol war zugleich erwiesen, daß *meta*-ständige Sulfoxygruppen jedenfalls nicht vorhanden waren.

Das vermutliche Tribariumsals der Phenol-2.4.6-trisulfonsäure sodann, das wohl noch nicht vollkommen rein war, schien bei 160—170° ein Molekül Wasser sehr langsam (12 Stunden) zu verlieren. Nach den früheren Angaben hätte es, allerdings bei 280° getrocknet, 4 Moleküle Wasser abgeben sollen.

0.6724 g Sbst.: 0.0112 g H₂O.

[OH. C₆H₂(SO₃)₃]₂Ba₃ + 1H₂O (1092.6). Ber. H₂O 1.65. Gef. H₂O 1.66.

Bariumbestimmung der getrockneten Substanz:

0.2280 g Sbst.: 0.1460 g BaSO₄. — 0.2462 g Sbst.: 0.1581 g BaSO₄.

Für den Fall einer Disulfonsäure (389.6): Ber. Ba 35.26.

Für den Fall einer Trisulfonsäure (1074.6):

Ber. Ba 38.35. Gef. Ba 37.7, 37.79.

Abspaltung der *ortho*- und *para*-ständigen Sulfoxygruppen aus getrockneter Substanz:

0.1619 g Sbst.: 0.2014 g BaSO₄.

2 Mol. BaSO₄ bei Disulfonsäure: Ber. 119.86.

3 Mol. BaSO₄ bei Trisulfonsäure: Ber. 130.35. Gef. 124.4.

Der Verbrauch von 5 ccm der 3-prozentigen Bromlauge weist auf die Trisulfonsäure hin, für die 4.8 ccm sich theoretisch berechnet hätten, während

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4361 [1909]. Die normale Fehlergrenze scheint hierbei bei etwa 1½% zu viel gefundenen Bariumsulfates zu liegen.

im Falle der Disulfonsäure 6.6 cem mindestens erforderlich gewesen wären. Auch hierbei wurde wieder 2.4.6-Tribromphenol abgeschieden.

Aus den 25 cem Mutterlauge vom spez. Gew. 1.230 der Sulfoxylybariumsalze vermochte ich sodann noch ein leicht lösliches Sulfoxylykaliumsalz zur Abscheidung zu bringen, das nach zweimaligem Umkrystallisieren in feinen, schmierigen, zu Häufchen vereinigten Krystallen erhalten wurde. Das Salz zeigte genau dieselbe Eisenchlorid-Reaktion, wie das vermutliche Bariumsalz der Trisulfonsäure. Die Analyse wies auch in der Tat auf das Trikaliumsalz der Phenol-2.4.6-trisulfonsäure mit 3 Molekülen Krystallwasser hin, die leicht bei 130—140° weggingen.

0.3106 g Sbst.: 0.0340 g H₂O.

$(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{K})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (502.6). Ber. H₂O 10.75. Gef. H₂O 10.97.

Abspaltung der Sulfoxylygruppen aus getrockneter Substanz:

0.1614 g Sbst.: 0.2541 g BaSO₄.

2 Mol. BaSO₄ bei Disulfonsäure: Ber. 141.32.

3 Mol. BaSO₄ bei Trisulfonsäure: Ber. 156.14. Gef. 157.44.

Gleichzeitig wurde wieder 2.4.6-Tribromphenol abgeschieden.

Aus der zu allererst erhaltenen Mutterlauge der Hydroxylybariumsalze vom spez. Gew. 1.300 konnte ich schließlich noch etwas von dem charakteristischen Monomagnesiumsalze der Phenol-*p*-sulfonsäure gewinnen, von dessen 8 Molekülen Krystallwasser 6 Moleküle leicht bei 100—110°, die letzten beiden Moleküle glatt aber erst bei 160—170° weggehen.

0.4298 g Sbst.: 100—110° = 0.0894 g H₂O, 160—170° = 0.1198 g H₂O.

$(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O}$ (514.7). Ber. 6H₂O 21.0, 8H₂O 28.00.

Gef. » 20.8, » 27.87.

Magnesiumbestimmung der getrockneten Substanz (370.5):

0.1448 g Sbst.: 0.0161 g MgO.

Ber. Mg 6.56. Gef. Mg 6.70.

Abspaltung der Sulfoxylygruppe aus getrockneter Substanz:

0.1652 g Sbst.: 0.1934 g BaSO₄.

1 Mol. BaSO₄. Ber. 126.0. Gef. 117.1.

Das disulfonsaure Salz hätte hierbei 168.86% BaSO₄ geben müssen. Die 9% zu wenig gefundenen Bariumsulfats wiesen demnach auf einen Gehalt an *meta*-sulfonsaurem Salze hin, und tatsächlich konnte ich gegen das Ende der Abspaltung auch konstatieren, wie trotz weiterer Bromaufnahme keine Abspaltung von Schwefelsäure erfolgte. Rein konnte das Magnesiumsalz allerdings noch nicht gewesen sein, denn die nach zweimaligem Umkrystallisieren erhaltene Mutterlauge besaß noch das spez. Gew. 1.180, während die Löslichkeitszahl des Salzes der *para*-Säure nur 1.090 beträgt und diejenige des Salzes der *meta*-Säure etwa 1.160, wie ich inzwischen feststellen konnte.

Auch bei dieser Abspaltung der Sulfoxylygruppe wurde übrigens 2.4.6-Tribromphenol in großen Mengen wieder abgeschieden.

Stuttgart, Kgl. Techn. Hochschule. Institut für Elektrochemie und technische Chemie.