

773. Samter, V. †, Physikalische Chemie und Patentrecht. (Aus dem Nachlaß herausgegeben und eingeleitet von H. Großmann.) Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge (Ahrens-Herz). Bd. 21. Stuttgart 1915. Grossmann, H., Krieg und chemische Industrie. Berlin 1915. Schimmel & Co., Bericht Oktober 1914 bis April 1915.

Wegen zu weit vorgeschrittener Zeit wird der angekündigte Vortrag von Hrn. I. Traube »Über Farbstoffe« auf die nächste Sitzung vom 10. Mai vertagt.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

88. Otto N. Witt:

Zur Kenntnis der Naphthalin-monosulfosäuren.

(Aus dem Techn.-chem. Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.)

[Erste Mitteilung.]

(Eingegangen am 22. März 1915.)

Für eine Untersuchung, deren Ergebnisse in einer andren Abhandlung mitgeteilt werden sollen, bedurfte ich größerer Mengen reiner freier Naphthalin- β -monosulfosäure. Bei ihrer Herstellung machte ich Beobachtungen, welche mich veranlaßten, den Gegenstand etwas eingehender zu erforschen, als ich ursprünglich beabsichtigt hatte. Es zeigte sich, daß die Angaben der Literatur über die seit nahezu hundert Jahren bekannten und von einer großen Zahl der hervorragendsten Forscher studierten, jetzt von der Industrie in hunderttausenden von Kilogrammen hergestellten Monosulfosäuren des Naphthalins unvollständig und in einzelnen Punkten sogar nicht zutreffend sind, so daß es als eine zwar mühsame, aber nicht überflüssige Aufgabe erschien, sie nachzuprüfen und soweit erforderlich zu berichtigen. Dieser Aufgabe habe ich mich unterzogen und erlaube mir, im Nachstehenden einen Teil der gewonnenen Ergebnisse der Gesellschaft vorzulegen.

Schon das, was die Lehrbücher¹⁾ über die Entdeckung der Naphthalinsulfosäuren, welche Faraday zugeschrieben wird, mitteilen, ist

¹⁾ Vergl. u. a.: V. Meyer und Jacobson, Org. Chem., Bd. II, 335; Fehling, Handw. Bd. IV, 582; Würtz, Diet. II, 497.

nicht ganz richtig. Es war Brande, welcher das Naphthalin 1819, also in dem Jahre seiner Entdeckung durch Garden und durch Clegg, mit Schwefelsäure erhitzte und die Tatsache veröffentlicht¹⁾, daß es dabei in eine neue wasserlösliche Substanz von saurem Charakter verwandelt würde. Michael Faraday, dem wir ja auch die erste genauere wissenschaftliche Erforschung des Naphthalins verdanken, unternahm die eingehende Untersuchung der von Brande gemachten Beobachtung und teilte mit²⁾, daß der Kohlenwasserstoff und die Säure in molekularem Verhältnis mit einander reagieren, und daß dabei nicht nur eine, sondern zwei einander isomere Säuren gebildet würden, welche er nach dem Verhalten ihrer Salze beim Erhitzen auf dem Platinblech als die »flammende« und die »glimmende« »Sulfonaphthalsäure« unterschied. Diese Beobachtung war für die damalige Zeit so überraschend, daß sie mehrfach andre Forscher, wie Regnault³⁾, Liebig und Wöhler⁴⁾, Berzelius⁵⁾ zu Untersuchungen über den Gegenstand veranlaßte, welche heute fast nur noch historisches Interesse besitzen. Doch mag es erwähnt werden, daß Regnault die »flammende« Säure, unsere heutige Naphthalin- α -sulfosäure, im freien Zustande abschied und mit Resultaten analysierte, welche auf die Formel $C_{10}H_7.SO_3H + H_2O$ stimmen; sowie ferner, daß Berzelius die »glimmende«, heutige Naphthalin- β -sulfosäure im freien Zustande gewann und als »blättrig-krystallinische Masse, welche sanft anzufühlen ist und an der Luft nicht feucht wird«, beschrieb, ihre Analyse jedoch wegen der zu geringen Menge von Substanz, welche ihm zu Gebot stand, nicht ausführen konnte.

Von größter Bedeutung für die Weiterentwicklung unsrer Kenntnisse auf diesem Gebiete waren die dreißig Jahre nach Abschluß der Arbeiten von Berzelius unternommenen Untersuchungen von V. Merz. Die erste Abhandlung dieses Forschers⁶⁾ steht bereits auf dem Boden der inzwischen gegründeten Theorie der aromatischen Verbindungen, gibt die noch heute üblichen Bezeichnungen und Konstitutionsformeln der beiden Isomeren, sowie ein sicheres Verfahren zu ihrer Trennung durch die Bleisalze und die Beschreibung einer Reihe von Salzen beider Säuren. Gemeinsam mit Weith⁷⁾ erkannte Merz dann die Abhängigkeit des Mengenverhältnisses, in welchem die Isomeren entstehen, von der bei ihrer Herstellung innegehaltenen Temperatur, und mit Mühlhäuser⁸⁾ arbeitete er ein für die Herstellung größerer Mengen

1) Quart. Journ. of Science, 8, 289 [1819].

2) Philos. Transact. 116, II, 140 [1826]. 3) A. ch. [2] 65, 87 [1837].

4) Pogg. Ann. 24, 169 [1832]. 5) A. 24, 9 [1833].

6) Z. 11, 393 [1868]. 7) B. 3, 195 [1870].

8) B. 3, 710 [1870].

geeignetes Trennungsverfahren aus, welches auf der ungleichen Löslichkeit der Calciumsalze beruht und heute noch vielfach angewandt wird.

Merz hat ebenso wie Berzelius durch Zersetzung des Bleisalzes der Naphthalin- β -sulfosäure mit Schwefelwasserstoff die freie Säure hergestellt und die von Berzelius gemachten Angaben über ihre Eigenschaften ausdrücklich bestätigt, scheint sie aber ebenfalls nicht analysiert zu haben. Dagegen hat er sie mit Salzsäure auf 200° erhitzt und sie dabei als »sehr beständig« erkannt. Dies ist mehrfach so aufgefaßt worden¹⁾, als sei die Säure ganz unempfindlich gegen die beschriebene Behandlung, während sie dabei in Wirklichkeit langsam in Naphthalin und Schwefelsäure zersetzt wird, was auch Merz schon beobachtet hat. Die von ihm hervorgehobene Beständigkeit ist nur eine relative im Vergleich zu der α -Verbindung, welche bei gleicher Behandlung rasch und vollständig zerfällt. In dem Schlußsatz seiner gemeinsam mit Weith veröffentlichten Abhandlung kommt Merz nochmals auf diesen Punkt zurück und sagt, daß die geringe Abspaltung von Naphthalin bei der Behandlung der β -Säure mit Schwefelsäure »immerhin ein Zeichen sei, daß, wengleich langsam, Zersetzungen und Rückbildungen auch hier erfolgen«.

Die unrichtige Auffassung der Angaben von Merz und seinen Mitarbeitern über die Beständigkeit der β -Säure, welche sich im Laufe der Zeit in die Literatur eingeschlichen hat, ist insofern nicht gleichgültig, als sie naturgemäß zu falschen Anschauungen über die Vorgänge bei der Bildung der beiden Naphthalin-monosulfosäuren führen muß. Denn wenn es als erwiesen angesehen wird, daß die α -Säure bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure zu einem Teil in ihre Komponenten zerfällt, zu einem andren aber in die β -Säure umgelagert wird, welche letztere bei Temperaturen bis 200° vollkommen beständig ist, so ergibt sich als logische Folge, daß es durch genügend langes Erhitzen gelingen muß, einen Punkt zu erreichen, bei welchem alle α -Säure verschwunden und nur noch β -Säure vorhanden ist. In der Tat ist dieser Schluß gezogen worden. So sagt z. B. das sonst in allen seinen Angaben so vollständig zuverlässige Lehrbuch von Meyer und Jacobson (Bd. II, S. 335), indem es sich auf die Arbeiten von Merz beruft, »daß bei niederer Temperatur hauptsächlich α -Naphthalin-sulfosäure gebildet wird, bei höherer Temperatur (160°) dagegen ausschließlich die β -Säure entsteht«. Es fährt dann fort:

»Das Auftreten zweier verschiedener Verbindungen je nach der Höhe der Reaktionstemperatur findet in dem Verhalten der α -Naphthalin-sulfosäure gegen

¹⁾ Vergl. u. a.: V. v. Richter, Org. Chem., 11. Aufl. [1913], Bd. II, 695, sowie V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch, Bd. II, 335.

Schwefelsäure seine Erklärung; wird nämlich die α -Säure in schwefelsaurer Lösung erhitzt, so lagert sie sich in die β -Säure um, indem wahrscheinlich infolge hydrolytischer Spaltung zunächst ein Zerfall in Naphthalin und Schwefelsäure stattfindet und dann bei der herrschenden hohen Temperatur die unter diesen Verhältnissen allein beständige β -Sulfosäure gebildet wird. Diese Erklärung für das Verschwinden der α -Naphthalin-sulfosäure wird dadurch gestützt, daß die α -Säure sich überhaupt als wenig beständig erweist. Sie wird z. B. beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° gespalten, während die β -Säure hierbei unverändert bleibt.«

Wäre dies richtig, so müßte es ein leichtes sein, wenigstens die β -Naphthalinsulfosäure im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten. In der Tat stehen alle seit den Veröffentlichungen von Merz gegebenen Vorschriften und, so weit sie mir bekannt sind, auch diejenigen, nach welchen im Großbetriebe gearbeitet wird, unter dem Banne dieser Anschauungen und verlangen daher ein andauerndes, mindestens 8—10 Stunden fortgesetztes Erhitzen des Sulfierungs-gemisches auf eine Temperatur von mindestens 160°, vielfach auch 180°. Das Prototyp dieser Vorschriften stammt von Merz und Weith, welche aber auch ganz richtig bereits angegeben haben, daß es niemals und bei keiner Temperatur gelingt, eines der beiden Isomeren unter vollkommenem Ausschluß des andren zu erhalten.

Es erübrigt sich, die bezüglichlichen Angaben der genannten Autoren wörtlich zu zitieren, denn inzwischen ist die ausgezeichnete Arbeit¹⁾ von P. C. J. Euwes: La sulfonation de la naphthaline; examen quantitativ erschienen, durch welche die einschlägigen Verhältnisse zahlenmäßig für alle in Betracht kommenden Temperaturen festgestellt worden sind. Die Möglichkeit, dies zu tun, verdankt der genannte Forscher der Ausarbeitung einer sinnreichen analytischen Methode zur quantitativen Untersuchung beliebiger Gemische der beiden isomeren Säuren. Sie beruht auf der Feststellung der Art und Weise, in welcher die Bleisalze beider Säuren sich gegenseitig in ihrer Löslichkeit beeinflussen. Die Löslichkeit verschiedenartiger Gemische beider Salze von bekannter Zusammensetzung wurde bei 25° ermittelt, die gewonnenen Resultate wurden in einer Kurve graphisch dargestellt. Bestimmt man nun für eine zwischen 1 und 2 g liegende abgewogene Menge eines Bleisalzes unbekannter Zusammensetzung die Löslichkeit in 100 ccm Wasser bei 25°, so läßt sich mit Hilfe der Kurve die Menge des in diesem Salz enthaltenen α -naphthalinsulfosauren Bleis und somit auch die des isomeren finden. Die angegebenen Mengenverhältnisse sind nämlich so gewählt, daß sich für jedes Mischungsverhältnis der beiden Salze stets die Gesamtmenge der α -Verbindung, aber nur ein Teil der

¹⁾ R. 28, 298 [1909].

β -Verbindung lösen kann. Mit Hilfe dieser Methode hat Euwes nachgewiesen, nicht nur, daß bei allen Abänderungen der Temperatur und der Zeit des Erhitzens schließlich gewisse Gleichgewichtslagen in dem Mengenverhältnis der beiden Säuren entstehen, sondern auch, daß die reine β -Naphthalinsulfosäure genau so wie die isomere α -Verbindung, nur in andrem Tempo, bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure in ein Gemisch beider Säuren umgewandelt wird.

Euwes hat seine Untersuchungen auf Gemische von äquimolekularen Mengen Naphthalin und 100-prozentiger Schwefelsäure beschränkt, welche aber nicht ausreagieren. Es bleibt stets ein Teil des Naphthalins und der Schwefelsäure unverbraucht. Das Gleiche geschieht bei den in der Literatur gegebenen und in der Technik angewandten Vorschriften, bei welchen stets die wesentlich billigere 66-grädige (93—94-prozentige) Schwefelsäure des Handels in etwas mehr als molekularer Menge benutzt wird. Die Verwendung eines größeren Überschusses an Schwefelsäure wird stets vermieden, weil man einerseits die für notwendig gehaltene hydrolytische Wirkung der durch das Reaktionswasser verdünnten Säure nicht stören will, andererseits aber auch die Bildung der Disulfosäuren zu vermeiden trachtet, welche nach späteren, ebenfalls von Merz herrührenden Untersuchungen aus der Wechselwirkung von Naphthalin und überschüssiger Schwefelsäure ebenfalls bei 160° hervorgehen.

Gegen die so entstandenen und allmählich feststehend gewordenen Arbeitsvorschriften wäre nicht viel einzuwenden, wenn sie nicht gewisse Fehler besäßen, auf welche ich mit einigen Worten eingehen muß. Diese beruhen auf den Nebenreaktionen, welche den Hauptvorgang der Sulfierung des Kohlenwasserstoffes begleiten. Einerseits entstehen neben den Sulfosäuren in freilich geringer, aber mit der Zeitdauer und der Höhe der Temperatur wachsender Menge die drei isomeren ($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$) Dinaphthylsulfone, andererseits spielen sich auch Oxydationswirkungen der Schwefelsäure am Naphthalin ab, welche sich durch die andauernde Entwicklung von Schwefeldioxyd verraten. Endlich sind die Naphthalinsulfosäuren befähigt, bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur unter Wasserabspaltung eigenartige Kondensationsprodukte von harzartigem Charakter zu liefern. In ihrer Gesamtheit führen diese Vorgänge zur Bildung teerig-harziger Schmierer, welche in um so reichlicherer Menge in dem Produkt der Sulfierung enthalten sind, je länger diese fortgesetzt wurde. Da nun die beiden Naphthalinsulfosäuren ein ganz erstaunliches Lösungsvermögen für die verschiedensten, in Wasser sonst ganz unlöslichen Substanzen besitzen, so fallen die eben erwähnten Schmierer beim Aufheben des Sulfierungsgemisches in Wasser nur teilweise aus, während ein nicht

unerheblicher Anteil in der wäßrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, ebenso wie ein Teil des in der Reaktion nicht verbrauchten Naphthalins. Versetzt man die wäßrige, von allen Ausscheidungen vollkommen klar filtrierte Lösung einer solchen Sulfierungsmasse mit Wasser, so tritt alsbald wieder eine milchige Trübung auf, weil das Lösungsvermögen der Sulfosäuren für das Naphthalin und die Schmieren mit zunehmender Verdünnung der Lösung abnimmt.

Infolge dieser Verhältnisse ist die direkte Abscheidung der freien Naphthalinsulfosäuren aus den nach den üblichen Vorschriften hergestellten Sulfierungsgemischen eine unerfreuliche Aufgabe und meines Wissens bisher auch noch nie empfohlen worden. Bei der stets vorgenommenen Überführung in die Salze bereiten die eben erwähnten Schmieren geringere Unbequemlichkeiten, weil sie in den Lösungen der Salze weniger löslich sind und daher leichter beseitigt werden können. So weit daher bis jetzt die freien Säuren hergestellt worden sind, hat man stets den Umweg über die Blei- oder Bariumsalze eingeschlagen, welche durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zerlegt wurden.

Auch ich habe für meine Zwecke zunächst diesen Weg eingeschlagen zu müssen geglaubt, bin dabei aber wieder andren Schwierigkeiten begegnet. Diese bestanden darin, daß es ungemein schwierig ist, die beiden Isomeren in wirklich scharfer Weise in Form ihrer Salze von einander zu trennen.

Für die Aufarbeitung der bei niederen Temperaturen hergestellten Sulfierungen, in welchen die α -Säure überwiegt, sind die beiden von Merz angegebenen Methoden der Überführung in die Blei- oder Calciumsalze immer noch die allein angewandten. Die erstere gibt eine vollkommenere Trennung, aber sie ist, wie schon Merz gefunden hat, bei der Verarbeitung größerer Mengen infolge der Schwerlöslichkeit des Bleisalzes der β -Naphthalinsulfosäure sehr unbequem. Aus diesem Grunde gibt man dem Verfahren der »Ausfällung« fast immer den Vorzug, bei welchem allerdings die Trennung der beiden Isomeren eine recht unvollkommene ist, ganz abgesehen von dem weiteren Übelstande, daß die wäßrigen Lösungen der Calciumsalze beider Sulfosäuren ein enormes Lösungsvermögen für Gips besitzen, welcher somit als drittes Calciumsalz in das durch fraktionierte Krystallisation zu zerlegende Salzgemisch eintritt.

Daß aber selbst bei Benutzung der umständlicheren, aber genaueren Trennungsmethode durch die Bleisalze eine glatte Erreichung des erstrebten Zieles nicht gelingt, das läßt sich auf verschiedene Weise zeigen. Euwes, welcher zum Zwecke der Ausarbeitung seiner analytischen Methode beider Salze im Zustande vollkommener Reinheit

bedurfte, stellte sie nach den Vorschriften von Merz her und krystallisierte sie viermal um. Da die Löslichkeit des α -Salzes (4% bei 25°) das Zehnfache von derjenigen des β -Salzes (0.4% bei 25°) beträgt, so sollte man meinen, daß eine viermalige Krystallisation beider Salze, wie Euwes sie zunächst vornahm, zu reinen Präparaten führen müßte. Als sie aber nach dem in neuerer Zeit häufig angewandten Verfahren der wiederholten Löslichkeitsbestimmung an einer und derselben Probe untersucht wurden, erwiesen sie sich als noch nicht einheitlich. Es waren noch sieben Rekrystallisationen des α -Salzes und sechs des β -Salzes erforderlich, um einheitliche Produkte zu erzielen!

Merz, welcher sich bei seiner ersten Arbeit der Bleisalze zur Trennung der beiden Isomeren bediente, hat diese offenbar nicht im Zustande vollkommener Reinheit in Händen gehabt. Es ergibt sich dies aus seiner Beschreibung des Bleisalzes der β -Säure. Schon die Schilderung der Krystallform ist für reines Salz nicht zutreffend, besonders bedenklich aber sind die Angaben über den Krystallwassergehalt des Salzes, welcher als »wechselnd« bezeichnet wird. Die meisten Bestimmungen hätten $\frac{1}{3}$ Mol. Krystallwasser ergeben. Da nun wirklich reines β -naphthalinsulfosaures Blei nach meinen Erfahrungen stets 1 Mol. Krystallwasser enthält, so deutet die gefundene zu hohe Zahl auf eine Verunreinigung mit dem 3 Mol. Wasser enthaltenden α -Salz. Auch die von Merz gefundene Zahl für die Löslichkeit seines β -naphthalinsulfosauren Bleis ist viel höher, als die von Euwes festgestellte von 0.4%.

Für die Verarbeitung von Sulfierungen, welche bei hoher Temperatur hergestellt wurden, ist das Bleiverfahren ganz unbrauchbar und auch die Auskalkung versagt, weil bei den großen Mengen, in welchen hier das schwer lösliche Calciumsalz der β -Säure auftritt, die anzuwendenden Wassermengen so groß sind, daß auch der gesamte Gips mitgelöst wird. Man arbeitet daher hier fast immer nach einem der Technik entlehnten Verfahren, bei welchem das Sulfierungsgemisch in Kochsalzlösung eingetragen wird. Das Natriumsalz der β -Säure, welches in reinem Wasser ziemlich leicht, in Kochsalzlösung aber nahezu unlöslich ist, scheidet sich recht vollständig aus, während dasjenige der α -Säure (und etwa mitgebildeter Disulfosäuren) in die Mutterlaugen übergeht, welche nicht verarbeitet, sondern beseitigt werden. Das gewonnene β -naphthalinsulfosaure Natrium kann durch Krystallisation aus Wasser schön weiß erhalten werden; es ist aber nie ganz frei von α -Salz, sondern enthält meist etwa 4—5% davon, welche ihm hartnäckig anhaften. Da dieses Salz das Rohmaterial der in so großartigem Maße betriebenen Fabrikation von β -Naphthol ist, so erklärt sich die Tatsache, daß fast alles im Handel vorkommende

β -Naphthol gewisse Mengen des α -Isomeren enthält, welche freilich für die meisten technischen Verwendungen dieses wichtigen Zwischenproduktes der Farbenindustrie unschädlich sind.

Da es sich für mich, wie bereits erwähnt, darum handelte, größere Mengen reiner freier β -Naphthalinsulfosäure herzustellen, wozu ich bei einigen Vorversuchen die Zersetzung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure benutzt hatte, so sah ich mich durch die vorstehend dargelegten Schwierigkeiten veranlaßt, die bisher bekannten Darstellungs- und Reinigungs-Verfahren in einer für meine Zwecke passenden Weise abzuändern. In der nachstehenden Mitteilung der dabei erzielten Resultate möchte ich mich für heute auf die β -Säure beschränken, indem ich mir vorbehalte, auf die α -Verbindung in einer späteren Mitteilung zurückzukommen.

Überblickt man die bisher veröffentlichten und oben kurz zusammengefaßten Vorschriften für die Sulfierung des Naphthalins bei höherer Temperatur, so erkennt man, daß es sich immer um einen, in zwei getrennten Phasen verlaufenden Prozeß handelt.

In der ersten Phase des Prozesses findet die direkte Sulfierung des Kohlenwasserstoffes durch die mit ihm vermischte Schwefelsäure statt. Da die Ingredienzien gewöhnlich in der Kälte mit einander vermischt werden, so wird sich ziemlich viel α -Naphthalinsulfosäure bilden, deren Umwandlung in das β -Isomere der zweiten, aus andauerndem Erhitzen des Gemisches auf Temperaturen von 160—180° bestehenden Phase überlassen wird. Da in dieser die Hydrolyse der zunächst entstandenen α -Säure eine wichtige Rolle spielt, diese aber durch die durch das Reaktionswasser der ersten Sulfierung verdünnte überschüssige Schwefelsäure stattfinden soll, so darf man von vornherein nicht zu viel Schwefelsäure verwenden, weil eine konzentriertere Säure eine geringere hydrolytische Wirkung ausübt. Auch wäre die Gegenwart von allzuviel Schwefelsäure unbequem bei der nachträglichen Aufarbeitung der Schmelze mit Hilfe des oben beschriebenen Kochsalz-Verfahrens. In allen Vorschriften wird daher die Menge der Schwefelsäure auf 80 oder 100 bis höchstens 110% des angewandten Naphthalins bemessen.

Es schien mir nun die Möglichkeit vorzuliegen, den ganzen Vorgang der Sulfierung des Naphthalins einfacher und übersichtlicher zu gestalten, wenn man sich auf die erste Phase beschränken und die zweite ausschalten könnte. In der Tat konnte auf diese Weise ein sehr bequemes, einfaches und glattes Verfahren geschaffen werden, welches sich vorzüglich bewährt hat¹⁾ und namentlich den großen Vorzug besitzt, die oben erwähnten Nebenreaktionen fast vollständig

¹⁾ Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

zu vermeiden. Nur die Entstehung der Dinaphthylsulfone läßt sich nicht ganz verhindern, bleibt aber auf ein Minimum beschränkt. Andererseits ist man in der Bemessung der anzuwendenden Menge Schwefelsäure durch keinerlei Rücksichtnahme auf ihre in der zweiten Phase eintretende hydrolytische Wirkung gebunden, sondern kann diejenige Menge anwenden, welche ausreicht, um das gesamte in Arbeit genommene Naphthalin in die Sulfosäuren überzuführen, so daß eine Wiedergewinnung unverbrauchten Naphthalins unnötig wird. Das Mengenverhältnis von Naphthalin zu Schwefelsäure (66-gradige von 93.7 % Gehalt an H_2SO_4), welches diese Bedingungen erfüllt, beträgt nach meinen Erfahrungen 250 Gew.-Tle. $C_{10}H_8$ auf 400 Gew.-Tle. H_2SO_4 , also 160 % des angewandten Naphthalins. Beide Ingredienzien sollten im Zustande möglicher Reinheit verwendet werden, da sich sowohl der Gehalt des rohen Naphthalins an Cumaron usw. als auch der Arsengehalt der gewöhnlichen rohen Schwefelsäure als störend erwiesen hat.

Wenn man nun den ganzen Sulfierungsvorgang auf die primäre Wirkung der Säure auf den Kohlenwasserstoff beschränken will, so wird es natürlich notwendig, der starken Abhängigkeit dieses Prozesses von der Temperatur Rechnung zu tragen, indem man die Ingredienzien nicht in der Kälte, sondern sogleich bei der für die Bildung eines Maximums an β -Sulfosäure günstigsten Temperatur auf einander einwirken läßt. Dieses Optimum liegt bei 160° . Viele Versuche haben mir gezeigt, daß eine Überschreitung dieser Grenze das Mengenverhältnis beider Isomeren nicht mehr zugunsten der β -Verbindung verschiebt, wohl aber die unerwünschte Bildung von Dinaphthylsulfonen bezünstigt.

Für die Durchführung des Verfahrens im Laboratorium verwendet man einen weit- und kurzhalsigen Kolben, dessen Verschlusskork mit einem raschlaufenden Rührer¹⁾, Thermometer, Zufluß-Trichterrohr und einem kurzen Ableitungsrohr ausgestattet ist. Das letztere dient lediglich für den Druck-Ausgleich, ein Entweichen von Dämpfen, welche zu verdichten wären, findet nicht statt.

¹⁾ Der von mir vor vielen Jahren (B. 26, 1696 [1893]) beschriebene und in Laboratorien oft benutzte Zentrifugalrührer hat den Fehler, daß der als Achse dienende Glasstab sich in dem zu seiner Führung benutzten Glasrohr festschleift und dann abbrechen kann. Man kann diesen Fehler leicht beseitigen, wenn man das Glasrohr etwas weiter wählt und den Stab mit einer dichten Spirale aus dünnem Aluminiumdraht umwickelt. Das weiche Aluminium wirkt ähnlich wie das Lagermetall einer eisernen Maschinenachse und hält zugleich zwischen den Windungen der Spirale das als Schmiermittel eingetropfte Öl fest.

Das in den Kolben gebrachte Naphthalin wird über freier Flamme geschmolzen und erhitzt, bis das Thermometer die Temperatur von 160° anzeigt. Nun wird das Rührwerk in Gang gesetzt und die nicht vorgewärmte Schwefelsäure so langsam durch das Trichterrohr eingeführt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches konstant auf 160° erhalten bleibt, was durch passende Regulierung der Heizflamme sehr leicht zu erreichen ist. Bei der Verarbeitung von 250 g Naphthalin läßt sich das Eintragen der Säure bequem in 15 Minuten zu Ende führen. Da die Schwefelsäure im Momente der Vermischung mit dem Naphthalin reagiert, so ist in der genannten kurzen Zeit auch die ganze Sulfierung beendet, und man kann höchstens zu größerer Sicherheit die Erwärmung noch etwa 5 Minuten länger fortsetzen. Während der Vermischung beobachtet man zunächst eine Trübung, später verschwindet diese, und das fertige Reaktionsprodukt bildet eine klare, hell-rötlich-braune Flüssigkeit. Sie wird alsbald in 2 l kaltes Wasser eingetragen, wobei sich eine grau opalisierende Flüssigkeit bildet.

Die Opalescenz wird bewirkt durch die beginnende Ausscheidung der Dinaphthylsulfone, unter denen das β,β -Derivat bei weitem überwiegt. Da sie in der wäßrigen Lösung der Sulfosäuren löslich sind, so nimmt ihre vollständige Ausscheidung in krystallinischer, filtrierbarer Form etwa 24 Stunden in Anspruch. Eine geringe Menge bleibt gelöst und kann mit Hilfe von Benzol ausgeschüttelt werden, doch ist dies bei dem sogleich zu beschreibenden Verfahren der Aufarbeitung nicht unbedingt notwendig. Schüttelt man mit Benzol aus, so bleibt auch von diesem eine erhebliche Menge gelöst und muß durch Erhitzen der Lösung abgetrieben werden. Die Menge der gebildeten Sulfone beträgt kaum 1% des angewandten Naphthalins, höchstens 2 g aus 250 g Naphthalin.

Für die Aufarbeitung der klar filtrierten Flüssigkeit nach dem oben beschriebenen Kochsalz-Verfahren wäre die Menge der überschüssig angewandten Schwefelsäure noch nicht zu groß. Aber es ist unter allen Umständen, auch wenn schließlich die Salze der β -Naphthalinsulfosäuren dargestellt werden sollen, weit zweckmäßiger, das nachstehend beschriebene Verfahren zu verwenden, welches die freie β -Naphthalinsulfosäure im Zustande der Reinheit, ganz frei von dem Isomeren liefert. Dieses Verfahren gründet sich auf eine Beobachtung, welche ich bei der Beschäftigung mit der aus dem Bariumsalz isolierten Säure gemacht habe

Die β -Naphthalinsulfosäure ist nämlich nicht nur, wie dies ja für viele Sulfosäuren bekannt ist, in verdünnter Schwefelsäure weniger löslich als in reinem Wasser, sondern sie ist ganz außerordentlich

empfindlich für die »aussalzende« Wirkung einiger anderen Säuren, unter welchen Salzsäure, Phosphorsäure, α -Naphthalinsulfosäure und die Naphthalindisulfosäuren die wichtigsten sind. Während sie von reinem Wasser weniger als die Hälfte ihres Gewichts zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gebraucht, ist sie z. B. in 10-proz. Salzsäure fast vollständig unlöslich und scheidet sich aus einer warm bereiteten derartigen Lösung bei 10° nahezu quantitativ aus. Der Grund für diese merkwürdige Erscheinung liegt darin, daß die β -Naphthalinsulfosäure durch die genannten Säuren zur Bildung eines schön krystallisierenden, bisher unbekannt gebliebenen Trihydrats, $C_{10}H_7 \cdot SO_2H + 3H_2O$, veranlaßt wird. In wäßrigen Lösungen existiert dieses Hydrat bloß bei Temperaturen unter 70°. Versetzt man daher heiße Lösungen der Säure mit einer der genannten Säuren, so erstarren sie beim Erkalten zu einem Krystallbrei des genannten Hydrates.

Bei der oben erwähnten wäßrigen Lösung der Roh-Sulfierungsmasse ist nun irgend ein derartiger Zusatz unnötig, denn sie enthält bereits in der als Nebenprodukt entstandenen α -Naphthalinsulfosäure das erforderliche aussalzende Agens. Es ist lediglich erforderlich, die Lösung bis zu derjenigen Konzentration einzudampfen, bei welcher seine Wirkung vollständig zur Geltung kommt. Diese Konzentration wird erreicht, wenn man die Flüssigkeit in einer offenen Porzellschale unter lebhaftem Sieden so weit eindampft, daß ein eintauchendes Thermometer die Temperatur 115° anzeigt. Das Gewicht der Flüssigkeit beträgt dann etwa 925 g. Man deckt zu und läßt erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einem Kuchen atlasglänzender, hellgrauer Krystalle des Trihydrates erstarrt.

Selbstverständlich ist das beschriebene Verfahren einiger Abänderungen fähig. So kann man sich z. B. das Abdampfen ersparen, wenn man auf die Beseitigung der Sulfone verzichten will, was immer dann der Fall sein wird, wenn man die Säure schließlich in eines ihrer Salze überführen will. Man trägt dann die Rohsulfierung in bloß 300 ccm Wasser ein, wobei dieselbe Konzentration herauskommt, wie bei der Eindampfung. Ferner ist hier der Ort, darauf hinzuweisen, daß nur dann die α -Naphthalinsulfosäure das aussalzende Agens bildet, wenn bei der Sulfierung das Erhitzen wenige Minuten nach Beendigung des Eintragens der Schwefelsäure unterbrochen wird. Geschieht dies nicht, so wirkt die Schwefelsäure weiter sulfierend und zwar ausschließlich auf die entstandene α -Säure, indem dieselbe in Naphthalin-1.6-disulfosäure verwandelt wird. Ich habe mich überzeugt, daß bei nur halbstündigem Weitererhitzen der Schmelze schon etwa 50 % der vorhandenen α -Säure in die genannte Disulfo-

säure übergeführt sind, während die β -Naphthalinsulfosäure bei so kurzem Erhitzen noch kaum angegriffen wird. Auf die Verarbeitung der Schmelze haben diese Verhältnisse keinen Einfluß, denn die Disulfosäure ~~wird~~ in derselben Weise aussalzend auf die β -Monosulfosäure, wie die α -Verbindung.

Was ~~die~~ Mengenverhältnisse anbetrifft, in welchen die beiden Monosulfosäuren bei der direkten Sulfurierung entstehen, so betragen sie bei strenger Innehaltung der Temperatur von 165° 85 % der β - auf 15 % der α -Verbindung. Von den 85 % der β -Monosulfosäure werden mindestens 80 in Form des Trihydrates beim Erkalten der eingedampften Rohlösung erhalten und höchstens 5 % bleiben in der Mutterlauge gelöst. Aber selbst diese geringe Menge kann noch sehr heruntergedrückt werden, wenn man die Krystallisation bei ziemlich niedriger Temperatur, etwa $8-10^\circ$ sich vollziehen läßt. Vergleicht man diese Zahlen, welche das Ergebnis vieler Versuche sind, mit den Ausbeutebestimmungen des alten, auf den Umlagerungsvorgängen fußenden Verfahrens, so erkennt man, daß dieses letztere nicht einmal durch bessere Ausbeuten an β -Verbindung die ihm anhaltenden und weiter oben aufgezählten Nachteile gutmacht. Denn Merz und Weith erhielten bei der Aufarbeitung einer bei $160-170^\circ$ hergestellten Schmelze 75 % β -Bleisalz und 25 % Mutterlauge-Rückstände¹⁾, welche letztere noch etwas β -Salz enthalten haben mögen, und Euwes fand²⁾ bei der quantitativen Analyse einer 8 Stunden auf 161° erhitzten Sulfurierung 18.4 % α - neben 81.6 % β -Verbindung. Diese Ergebnisse sind nicht einmal überraschend, denn bei 160° liegt, wie schon Euwes gefunden hat, derjenige Punkt, bei welchem die Bildung und der Zerfall beider isomeren Säuren sich das Gleichgewicht halten, so daß von beliebig langem Erhitzen gerade auf diese Temperatur eine Verschiebung des Mengenverhältnisses nicht erwartet werden kann. Wohl aber gehen die begleitenden Nebenreaktionen fortwährend weiter und machen das entstehende Säuregemisch immer reicher an den schwer zu beseitigenden Schmierem.

Für die Trennung des Trihydrates von der Mutterlauge ist die stark saure Beschaffenheit dieser letzteren ein Übelstand, die ausgezeichnete Krystallform der Ausscheidung aber ein großer Vorteil. Man zerdrückt den Krystallkuchen zu einem dicken Brei, der sich nun leicht filtrieren läßt. Verfügt man über eine schnelllaufende Zentrifuge mit einem Korb aus Rein-Nickel, welches von Säuren nicht angegriffen wird, so läßt sich die Filtration in wenigen Minuten bewerkstelligen. Langsamer, aber ebensogut wirkt ein Pukall-Filter

¹⁾ B. 3, 195 [1870].

²⁾ R. 28, 315 [1909].

aus der neuen, stark porösen Masse der Kgl. Porzellanmanufaktur. Papierfilter sind zu vermeiden, da sie durch die Naphthalinsulfosäuren in gallertig aufgequollene Hydrocellulose verwandelt werden. Nach dem Zentrifugieren sowohl wie nach dem Absaugen mit dem Pukall-Filter müssen die gewonnenen Krystalle auf einer gegen Säure widerstandsfähigen Presse¹⁾ scharf abgepreßt werden, wobei man Preßtücher aus roher, ungebleichter Baumwolle verwendet.

Die bei der Filtration und Pressung gewonnene Mutterlauge enthält die überflüssig angewandte Schwefelsäure und, wenn bei der Sulfierung das Erhitzen sogleich nach Beendigung des Zulaufs der Schwefelsäure abgebrochen wurde, nur noch die beiden Monosulfosäuren. Ihr Verhältnis wurde in einem Falle nach der Methode von Euwes festgestellt und dabei 91 % der α - zu 9 % der β -Säure gefunden. Man kann natürlich solche Laugen weiterverarbeiten, doch wird man, wenn es sich darum handelt, das α -Isomere herzustellen, gewöhnlich wohl vorziehen, von einem geeigneten frischen Ansatz auszugehen. Der reichliche Gehalt dieser Lauge an α -Monosulfosäure ist insofern von Bedeutung, als durch ihn die Lauge immer noch das große Lösungsvermögen dieser Säuren für die Dinaphthylsulfone und sonstige Verunreinigungen besitzt und daher die letzten Reste derselben mit sich fortnimmt, wie man deutlich sehen kann, wenn man diese Mutterlaugen mit Wasser verdünnt. Es stellt sich dann sofort eine Trübung ein.

Die abgepreßte β -Naphthalinsulfosäure ist schon sehr rein. Doch empfiehlt es sich, sie ~~ein~~ ~~mal~~ ~~um~~ ~~zukrystallisieren~~. Es geschieht dies unter Benutzung der ~~ausübenden~~ ~~Wirkung~~ der Salzsäure. Man löst 600 g der abgepreßten Säure in 300 ccm warmem Wasser, filtriert durch ein Faltenfilter und versetzt die auf mindestens 70° erhitze sirupöse, ~~stark~~ ~~lichtbrechende~~ Flüssigkeit mit 100 ccm Salzsäure $D = 1.19$. Man ~~läßt~~ ~~in~~ ~~einer~~ ~~Porzellanschale~~ langsam erkalten und bekommt nun abermals einen Block atlasglänzender Krystalle des Trihydrats von schneeweißer Farbe, welcher in genau derselben Weise aufgearbeitet wird, wie es für die Rohsäure beschrieben wurde.

Die Preßkuchen der reinen Säure lassen sich leicht zu losen Krystallen von schneeweißer Farbe und großem Glanz zerdrücken, welche man an freier Luft trocknet, wobei die in geringer Menge eingeschlossene Salzsäure, wenn auch freilich recht langsam, verfliegt. Viel rascher vollzieht sich dieser Prozeß, wenn man die lockeren Krystalle in einem Vakuum über einer mit konzentrierter Natronlauge beschickten Schale ausbreitet. Dagegen darf man sie nicht in

¹⁾ Diese in diesen B. 26, 1695 [1893] beschriebene Presse hat sich für das Abpressen der Säure ganz vorzüglich bewährt.

luffterfüllte oder auch evakuierte, mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium beschickte Exsiccatoren bringen, da sie in solchen die sogleich zu besprechende Veränderung erleiden.

Die Mutterlaugen der rekrystallisierten Säure enthalten den größten Teil der zugesetzten Salzsäure, die letzten Mengen der α -Säure oder 1,6-Disulfosäure, welche dem Rohprodukt noch anhafteten und eine gewisse Menge β -Säure, welche man durch Zusatz von mehr Salzsäure abscheiden und einer neuen Rekrystallisation zugeben kann. Die oben angegebenen Mengenverhältnisse sind so gewählt, daß die Salzsäure zur vollständigen Ausfällung kaum hinreicht, weil es zweckmäßig ist, möglichst wenig Salzsäure in dem Preßkuchen zurückzuhalten. Hat man einen Eisschrank zur Verfügung, so gelingt auch bei diesen Verhältnissen die fast restlose Abscheidung des krystallisierten Trihydrats.

Das so gewonnene Trihydrat der β -Naphthalinsulfosäure ist nach Beendigung des Trocknens chlorfrei, schmilzt bei 83° und ist vollkommen rein, insbesondere frei von jeder Spur des α -Isomeren, was man leicht schon bei der Überführung in die Salze an ihrer Krystallisationsfähigkeit erkennt, welche weit größer ist, als bei der nach dem Kochsalzverfahren in Form des Natriumsalzes abgeschiedenen Säure, welche stets noch mit der α -Säure verunreinigt ist.

Von den Salzen der β -Naphthalinsulfosäure wird weiter unten noch die Rede sein. Zunächst möchte ich mir erlauben, auf die freie Säure etwas näher einzugehen.

Auch hier muß ich damit beginnen, auf einen Fehler aufmerksam zu machen, der sich aus mir unbekannter Quelle in die Literatur eingeschlichen hat. Trotz der weiter oben zitierten Angaben von Berzelius, welche von Merz ausdrücklich bestätigt worden sind, fahren einige unserer neuesten und besten Lehrbücher¹⁾ fort, die freien Naphthalinsulfosäuren als »zerfließliche« Substanzen zu bezeichnen. Außer Berzelius und Merz haben noch Euwes und F. Krafft und A. Roos²⁾ die freie β -Naphthalinsulfosäure in Händen gehabt, ohne daß ihnen eine Zerfließlichkeit derselben aufgefallen wäre. Krafft und Roos, welche die Säure unerwartet bei der Zersetzung von β -Naphthalinsulfochlorid mit Äthyl- und Methylalkohol im Einschlußrohr bei höherer Temperatur erhielten, haben sie analysiert und nach der Formel $C_{10}H_7 \cdot SO_2H + H_2O$ zusammengesetzt gefunden. Zu demselben Resultat kam Euwes. Beide haben übereinstimmend den Schmelzpunkt ihrer Präparate zu 124° ermittelt. Beide haben es

¹⁾ Vergl. z. B. V. v. Richter, 11. Aufl. Bd. II, 635; Berntsen, 12. Aufl. 542.

²⁾ B. 26, 2823 [1893].

also mit einem Produkt zu tun gehabt, welches von dem von mir dargestellten, bei 83° schmelzenden Trihydrat verschieden ist. Es ist aber sehr leicht, dieses letztere in das Monohydrat vom Schmp. 124° umzuwandeln. Es genügt zu diesem Zweck, das Trihydrat kurze Zeit, 12—24 Stunden, in einem mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium beschickten Vakuum-Exsiccator verweilen zu lassen. Die Krystalle werden dann glanzlos und ihr Schmelzpunkt erhöht sich auf 124° ; bei der Analyse werden dann genau die von dem Monohydrat geforderten Zahlen erhalten. Läßt man ein so behandeltes Präparat einige Zeit an freier Luft stehen, so sinkt sein Schmelzpunkt wieder auf 83° , und seine Zusammensetzung wird wieder die des Trihydrats. Die Entwässerung des Trihydrats vollzieht sich auch in luftgefüllten Exsiccatoren, doch braucht sie in solchen sehr lange Zeit, bei größeren Präparaten Wochen und Monate. Diese Vorgänge bilden den Grund, weshalb man das Trihydrat nach seiner Herstellung nicht im Exsiccator trocknen darf. Dagegen ist die Dampfspannung konzentrierter Natronlauge vollkommen ausreichend, um selbst im Vakuum jede Abspaltung von Wasser zu verhindern. Auch habe ich in freier Luft selbst in der heißesten Sommerzeit nie eine Wasserabspaltung wahrgenommen.

Krafft und Roos und später Euwes haben ihre Präparate jedenfalls, wie man ja meist zu tun pflegt, im Vakuum-Exsiccator getrocknet und aufbewahrt, ehe sie sie näher untersuchten, infolgedessen sind sie der unter anderen Verhältnissen weitaus beständigsten, im vollkommen trocknen Raum aber nicht existenzfähigen Modifikation der Säure, dem Trihydrat, nicht begegnet. Welche Form Berzelius und Merz in Händen gehabt haben, kann heute wohl nicht mehr entschieden werden. Sie erhielten ihre Präparate durch Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff entbleiten Lösung des Bleisalzes. Wenn dies auf dem Wasserbade geschah, so werden wohl auch sie das Monohydrat erhalten haben, da das Trihydrat bei Temperaturen über 70° nicht mehr existenzfähig ist.

Wie man sieht, sind von den drei im Trihydrat enthaltenen Molekülen Wasser zwei äußerst locker gebunden. Dies läßt sich noch auf andere Weise zeigen. Übergießt man eine gewisse Menge der Krystalle des Trihydrats mit wenig Äther, so lösen sie sich zwar nicht, aber sie schmelzen langsam zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit. Dies läßt sich nur so erklären, daß der Äther die beiden labilen Moleküle Krystallwasser abspaltet, welche nun das entstandene Monohydrat lösen. Läßt man ein solches Gemisch an offener Luft stehen, so verflüchtigt sich der Äther sehr langsam und der Rückstand erstarrt wieder krystallinisch.

Gegen manche andere organische Solvenzien zeigt sich dagegen das Trihydrat als äußerst beständig. Aus mit Wasser verflüssigtem Phenol, aus 80-prozentiger Ameisensäure (die doch wasserentziehend wirken könnte) und namentlich aus fast allen Alkylestern der Fettsäurereihe, selbst den hochsiedenden, krystallisiert das Trihydrat aus heißbereiteter Lösung unverändert und meist in sehr schönen Krystallen aus, welche indessen stets eine gewisse Menge des Lösungsmittels hartnäckig zurückhalten.

Ganz anders, als die beiden labilen Wassermoleküle des Trihydrats verhält sich das dritte Molekül, welches schon Krafft und Roos sowie Euwes in dem von ihnen analysierten Monohydrat gefunden haben. Dieses wird so fest gehalten, daß alle die genannten Forscher sich vergeblich bemüht haben, es auszutreiben, um so zu der wasserfreien Säure zu gelangen. Euwes erhitzte sein Produkt neun Stunden lang auf 90° in einem partiellen Vakuum und fand dann immer noch 3%, also über $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser in demselben. Krafft und Roos erhitzen noch länger ebenfalls im Vakuum und erhielten dabei zwar annähernd die richtigen Gewichtsverluste, aber ein Produkt, welches nach dem gefundenen Schmelzpunkt doch wohl noch nicht ganz wasserfrei gewesen ist. Diesen Schmelzpunkt bestimmten sie zu $100-102^{\circ}$. Euwes meint, daß ihr Präparat nicht die wasserfreie Säure gewesen sein kann, denn es sei undenkbar, daß diese niedriger schmelze als ihr Hydrat, eine Ansicht, welche sich wohl nicht aufrecht erhalten läßt.

Mir gelang die Entwässerung, als ich das Monohydrat in einem durch den Dampf siedenden Toluols geheizten Apparat erhitzte, welcher gleichzeitig von einem langsamen Strom getrockneter Luft durchstrichen wurde. Man kann beobachten, wie das Monohydrat allmählich erweicht und zusammensintert, bis es schließlich zu einem klaren farblosen Öl schmilzt, welches beim Erkalten zu strahligen Krystallen erstarrt. Der Gewichtsverlust war dabei genau der theoretisch berechnete (ber. 7.97%, gef. 7.96 und 7.91%).

Die so erhaltene β -Naphthalinsulfosäure, $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$, ist eine enorm hygroskopische (aber nicht zerfließliche) Substanz. Beim Stehen an offener Luft absorbiert sie gierig Wasser aus derselben, schwillt auf und zerklüftet sich in ähnlicher Weise wie Ätzkalk es tut und zerfällt schließlich in ein krystallinisches Pulver von Trihydrat.

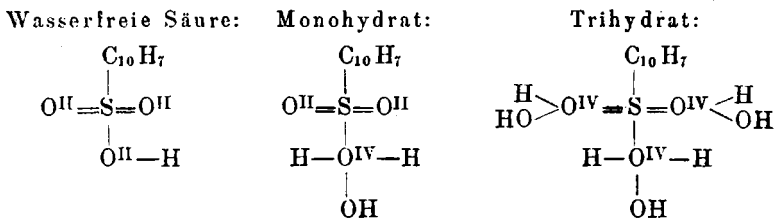
Die wasserfreie Säure ist sehr löslich in Benzol und Toluol und anderen Solvenzien, in welchen die Hydrate sich absolut nicht lösen. Aber die Hoffnung, die wasserfreie Säure aus Benzol umkrystallisieren zu können, schlug fehl. Es werden zwar aus solchen Lösungen mit:

Leichtigkeit Krystalle erhalten, aber diese bestehen stets aus Gemischen von Mono- und Trihydrat, welche durch Wasseranziehung entstanden sind und variable Schmelzpunkte zeigen. Auch an der frisch entwässerten Säure läßt sich der Schmelzpunkt in der gewöhnlichen Weise nicht bestimmen, denn die Zeit, welche erforderlich ist, um ein Splitterchen der erstarrten Säure in ein Schmelzpunktröhrchen zu übertragen, genügt vollständig zur Anziehung einer geringen Menge Wasser und einer damit verbundenen Änderung des Schmelzpunktes. Die Bestimmung dieses letzteren gelang schließlich in der Weise, daß geringe Mengen des Monohydrats in Röhrchen eingebracht wurden, welche an einem Ende zu kleinen Kügelchen aufgeblasen waren. Diese wurden im Toluol-Apparat erhitzt, während gleichzeitig durch eine Capillare ein Strom trockner Luft durchgeleitet wurde. Nach etwa einer Stunde wurde die Trocknung unterbrochen und das Röhrchen sofort zugeschmolzen. Das in der kleinen Glaskugel gebildete Öltröpfchen erstarrte krystallinisch, und nun konnte sein Schmelzpunkt in gewohnter Weise wiederholt bestimmt werden. Auf solche Weise konnte in vielen Versuchen der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure als konstant bei $90.5-91^{\circ}$ liegend gefunden werden. Er liegt also um volle 34° unter demjenigen des Monohydrats.

Erhitzt man die wasserfreie Säure in dem zu ihrer Herstellung benutzten, aber nunmehr durch siedendes Anilin geheizten Apparat, so erleidet sie abermals einen Gewichtsverlust, ohne daß es möglich wäre, ein Entweichen von Naphthalindampf zu beobachten. Der Verlust entspricht abermals der für 1 Mol H_2O berechneten Menge. Die Säure verwandelt sich dabei in eine feste glasartige Masse, welche beim Übergießen mit Wasser porzellanartig weiß wird und sich schließlich zu einer milchartigen Flüssigkeit löst. Unter dem Mikroskop erkennt man zahllose Kügelchen. Es gelang, die Substanz abzufiltrieren und aus Alkohol umzulösen. Dabei wird sie wieder in der Form durchsichtiger Kügelchen erhalten. Ich habe den Gegenstand vorläufig nicht weiter verfolgt und erwähne diese nicht abgeschlossenen Versuche bloß als Beleg für meine weiter oben geäußerte Ansicht, daß die β -Naphthalinsulfosäure befähigt ist, durch bloße Wasserabspaltung beim Erhitzen in wasserunlösliche harzartige Produkte überzugehen. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß auch diese Produkte in den Schmieren enthalten sind, welche bei dem bisher üblichen langen Erhitzen von Naphthalinsulfierungen gebildet werden.

Es ist begreiflich, daß die vorstehend geschilderten eigenartigen Wässerungsverhältnisse der β -Naphthalinsulfosäure die alte und noch immer nicht endgültig und erschöpfend beantwortete Frage nach der Art und Weise der Bindung des Krystallwassers in chemischen Ver-

bindungen wachrufen. Beim Nachdenken über diesen Gegenstand ist es mir gelungen, Formelbilder zu finden, welche wenigstens den Vorteil haben, die verschiedenen Arten, in welchen die Wassermoleküle in den Hydraten der β -Naphthalinsulfosäure gebunden sein müssen, anschaulich zu machen. Diese Formeln ergeben sich mit überraschender Leichtigkeit, wenn man annimmt, daß der an den sechswertigen Schwefel der Sulfogruppe gebundene Sauerstoff von dem ihm so nahe verwandten Element mit einer Neigung zur Polyvalenz gewissermaßen »angesteckt« werden und in den vierwertigen Zustand übergehen kann, den wir ihm ja neuerdings auch in manchen anderen Verbindungsformen zuschreiben. Durch Vermittlung der so gewonnenen Valenzen würde dann die Bindung der Moleküle des Hydratwassers erfolgen. So ergeben sich die nachstehenden Strukturformeln:



Die Verschiedenartigkeit in den Bindungsverhältnissen der drei Sauerstoffatome und die Gleichartigkeit von zweien derselben unter sich ergibt sich aus den Formeln so deutlich, daß eine Diskussion derselben kaum erforderlich erscheint.

Nachdem ich durch die vorstehend beschriebenen Versuche in den Besitz weit größerer Mengen der reinen freien β -Naphthalinsulfosäure gelangt war, als ich für den ursprünglichen Zweck, zu dem diese Arbeiten unternommen wurden, gebrauchte, erschien es mir angezeigt, auch die etwas spärlichen Arbeiten der Literatur über die Salze dieser Säure etwas zu vervollständigen. Wir sind in dieser Hinsicht fast ganz auf das angewiesen, was Merz in seiner ersten Abhandlung gegeben hat, wobei es aber, wie ich bereits hervorgehoben habe, feststeht, daß das von Merz gewonnene Bleisalz, aus welchem er die übrigen Salze darstellte, noch recht stark mit dem Bleisalz der α -Säure verunreinigt war. Euwes hat dann beide Bleisalze im Zustande einwandfreier Reinheit in Händen gehabt, aber lediglich zur Ausarbeitung seiner schönen Methode zur Analyse von Gemischen beider Säuren benutzt. Merz hat sich auf die Herstellung des Barium-, Calcium- und Kaliumsalzes beschränkt. Das von der Industrie alljährlich in Tausenden von Tonnen hergestellte Natriumsalz war in

der Literatur unerwähnt, bis im Jahre 1906 Emil Fischer, welcher die Säure bei anderen Arbeiten mit Vorteil verwendet hatte, eine Notiz darüber veröffentlichte¹⁾).

Von den zahlreichen Salzen der β -Naphthalinsulfosäure, welche ich im Verlaufe dieser Arbeit hergestellt habe, möchte ich nur eine kleine Auswahl von solchen besprechen, welche mir aus irgend welchen Gründen beachtenswert erscheinen. Die Analysen und Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze sind in dem weiter unten folgenden Abschnitt »Experimentelles und Analytisches« gegeben.

Die Darstellung fast aller Salze erfolgt, wenn man über die reine freie Säure verfügt, am besten durch Lösung der entsprechenden Hydroxyde oder Carbonate in der wäßrigen Lösung der Säure. Die Salze sind fast alle genügend schwerlöslich, um aus der wäßrigen Lösung leicht gewonnen werden zu können, und ihre Krystallisationsfähigkeit ist eine ganz außerordentliche. Selbst solche Metalloxyde, welche, wie z. B. die Tonerde, notorisch Salze von geringer Krystallisationsfähigkeit geben, liefern mit der Naphthalinsulfosäure prachtvoll krystallisierende Salze. Diese Salze sind fast immer normal zusammengesetzt, basische Salze sind eine seltene Ausnahme. Die Salze scheinen häufig isomorph zu sein, wenigstens haben ihre Krystalle fast immer die Form viereckiger Täfelchen mit abgeschragten Ecken. Bei dem Ammoniumsalz konnten genaue Krystallmessungen vorgenommen werden, welche es als dem monoklin-prismatischen System angehörig erkennen ließen. Bei allen Salzen bewirkt die Beimengung selbst geringer Mengen der α -Verbindung zwar keine Verringerung der Krystallisationsfähigkeit, aber sie macht die Krystalle klein und unansehnlich.

Von allen Salzen der β -Naphthalinsulfosäure besitzt das bisher unbekannt gebliebene Ammoniumsalz die günstigsten Eigenschaften für die Verwendung zu Wechselersetzungen u. dergl. Es löst sich in seinem eigenen Gewicht siedenden Wassers und in 7 Tln. Wasser bei 25°. Es ist, ebenso wie das Natriumsalz, krystallwasserfrei, vollkommen luftbeständig und nicht hygroskopisch, läßt sich ohne Gewichtsveränderung bis auf 200° erhitzen, hat keine Neigung zu Übersättigungserscheinungen und krystallisiert in prachtvollen großen Tafeln.

Das Kaliumsalz krystallisiert, wie auch schon Merz gefunden hat, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Es scheidet sich in großen Krystallen aus, welche aber beim Trocknen ohne Wasserverlust in kleine Kryställchen zerfallen.

¹⁾ B. 39, 4144 [1906].

Das Silbersalz bildet nur wenig lichtempfindliche, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger lösliche, glasklare, biegsame Täfelchen von so hohem Glanz, daß sie in größerer Menge auf einander liegend wie poliertes Silbermetall aussehen. Es ist wasserfrei, ohne Zersetzung schmelzbar. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird es unter Entwicklung von Naphthalindämpfen schwarz und bläht sich auf. Der entstandene Schwamm entzündet sich und verglimmt unter Zurücklassung eines voluminösen, schneeweißen Schwammes von metallischem Silber. Der Metallgehalt des Salzes kann auf diese Weise sehr genau bestimmt werden.

Das in schönen, perlgänzenden Blättchen krystallisierende, in Wasser sehr schwer lösliche Bleisalz enthält nicht, wie Merz angibt, $\frac{4}{3}$ Mol., sondern 1 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 170—180° entweicht. Das zurückbleibende Salz ist unzersetzt und löst sich klar in siedendem Wasser.

Das Zinksalz, dessen Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse denen des Bleisalzes ähnlich sind, erregte mein Interesse, weil es 6 Mol. Krystallwasser enthält. Hier liegt also eine Analogie mit dem Trihydrat vor, welches ich bei der freien Säure aufgefunden habe. Es gelang indessen nicht, nachzuweisen, daß 4 von den 6 Molekülen Wasser leichter entweichen als der Rest. Das Salz beginnt schon bei 100° Wasser zu verlieren, gibt aber seinen ganzen Gehalt wie das Bleisalz erst bei 170° ab; die Wasserverluste erfolgen ganz allmählich, und es gelang nicht, eine Temperatur zu finden, bei welcher der teilweise Wasserverlust still steht und ein bestimmtes Molekularverhältnis erkennen läßt. Dagegen konnte festgestellt werden, daß ein Krystallwassergehalt von 6 Molekülen auffallend häufig bei den Salzen der β -Naphthalinsulfosäure konstatiert werden kann.

Dies ist z. B. der Fall bei dem Nickel- und dem Kobalt-Salz. Beide krystallisieren in den schon erwähnten vierseitigen, an den Ecken abgeschrägten Täfelchen, welche bei dem Nickelsalz hellgrün, bei dem Kobaltsalz fleischfarbig und besonders gut entwickelt sind. Ihre 6 Moleküle Krystallwasser verlieren diese beiden Salze erst bei 160°, wobei das Nickelsalz gelb, das Kobaltsalz schön rotviolett wird.

In dem Kupfersalz wurde endlich ein Salz gefunden, welches sich der Säure streng analog verhält. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht löslich, desgleichen auch in Alkohol und namentlich in Methylalkohol. Es krystallisiert in hell-türkisfarbenen Tafeln, welche namentlich bei Verwendung alkoholischer Lösungen recht groß und wohlausgebildet werden können. Dieses Salz ist das einzige, welches bei längerem Kochen seiner wäßrigen Lösung in geringem Maße zerfällt und ein wenig eines basischen Salzes als

grünes Pulver ausscheidet. Man muß es daher beim Umkrystallisieren stets mit etwas freier Säure ansäuern. Erhitzt man dieses Salz, so bleibt es bis 60° völlig unverändert und gewichtskonstant. Bei 65° beginnt es Wasser zu verlieren, bei 80° wird es rasch konstant und zeigt dann eine genau 4 Mol. Wasser entsprechende Gewichtsverminderung. Gleichzeitig wird es ganz weiß. Bei 132° setzt dann ein neuer, ungemein rascher Wasserverlust ein, welcher genau 2 Mol. Wasser entspricht. Dabei wird das Salz citronengelb. Bei noch höheren Temperaturen findet unter der katalytischen Wirkung des Kupfers Sauerstoff-Aufnahme und Gewichtsvermehrung statt.

Um noch ein zweites Salz von vielleicht ähnlichem Verhalten zu finden, habe ich das Salz des Cadmiums hergestellt, welches ja in mancher Hinsicht als ein Zwischenglied zwischen Zink und Kupfer betrachtet werden kann. Das Cadmiumsalz krystallisiert in schönen, weißen, perlgänzenden Blättern ist aber in seiner Leichtlöslichkeit in heißem Wasser dem Kupfersalz ähnlich und löst sich auch wie dieses in Äthyl- und Methylalkohol. Es enthält ebenfalls 6 Mol. Wasser, gibt aber diesen Gehalt nicht stufenweise ab wie das Kupfersalz und nicht erst bei hoher Temperatur wie das Zinksalz, sondern glatt und vollständig schon bei 80°.

So spärlich auch die vorstehenden Mitteilungen über die Salze der β -Naphthalinsulfosäure sind, so scheinen sie doch auf das Vorhandensein gewisser Gesetzmäßigkeiten hinzudeuten, welche vielleicht bei einer Vermehrung des tatsächlichen Materials klarer zutage treten und dann ebenso wie die beschriebenen Hydrate der freien Säure auch für eine physikalisch-chemische Untersuchung von Interesse sein werden.

Experimentelles und Analytisches.

Darstellung der freien Säure.

Dieselbe ist im wesentlichen im vorstehenden Abschnitt bereits beschrieben worden. Als ein besonderer Vorzug des neuen Verfahrens muß neben seiner Schnelligkeit und Sauberkeit namentlich auch der Fortfall des bei der Darstellung im kleinen sowohl wie im großen überaus lästigen Hinaufsublimierens von Naphthalin hervorgehoben werden. Es wird hauptsächlich durch den aus der verdünnten Säure fortdauernd entweichenden überhitzten Wasserdampf hervorgerufen. Da bei den von mir gewählten Bedingungen das Reaktionswasser von der überschüssigen Säure festgehalten wird, so findet auch so gut wie keine Sublimation von Naphtalin statt. Steigert man die Temperatur über 160°, so tritt neben andern Schädlichkeiten auch das Entweichen

von Wasserdampf und damit wieder eine zunehmende Sublimation von Naphthalin ein.

Die Bildungswärme der beiden Naphthalinmonosulfosäuren ist nur gering. Sie reicht kaum hin, um den Wärmeverlust zu kompensieren, der durch das Zulaufenlassen der kalten Schwefelsäure zu dem heißen Naphthalin entsteht. Hat man daher die Wärmequelle so eingestellt, daß das eingeschmolzene Naphthalin sich auf der Temperatur von 160° erhält, so bedarf es meist keiner Regulierung mehr, um auch während des Eintragens der Schwefelsäure die vorgeschriebene Temperatur einzuhalten.

Das in der beschriebenen Weise gewonnene reine Trihydrat der β -Naphthalinmonosulfosäure bildet schneeweiße, perlgänzende Blätter, welche sich an Licht und Luft nicht verändern. Enthält die Säure noch geringe Mengen der α -Verbindung, so kleben die Krystalle aneinander. Eine Säure, welche aus einer nach dem alten Verfahren hergestellten oder bei Anwendung des neuen Verfahrens zu hoch erhitzten Rohsulfierung abgeschieden ist, enthält geringe Mengen einer lichtempfindlichen Substanz, welche bewirkt, daß die Säure sich bei längerem Stehen bräunlich färbt.

Die Umwandlung des Trihydrats in das Monohydrat wurde bereits beschrieben und wird durch die folgenden Daten erläutert:

Trihydrat.

0.2377 g Sbst.: 0.2128 g BaSO_4 . — 0.2217 g Sbst.: 0.1983 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. S 12.22. Gef. S 12.29, 12.28.

0.6055 g Sbst. erforderten 2.3 ccm *n*-NaOH. Ber. 2.31 ccm.

0.9553 » » » 3.6 » » » 3.53 » .

Übergang in das Monohydrat.

0.5564 g Sbst. verloren im Vakuum-Exsiccator 0.0756 g = 13.59%

0.9905 » » » » » 0.1333 » = 13.46 »

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$: 13.74%

Monohydrat.

0.1735 g Sbst.: 0.1795 g BaSO_4 . — 0.2532 g Sbst.: 0.2622 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. S 14.16 Gef. S 14.21, 14.22.

Nebenprodukte des neuen Verfahrens.

Zur Beantwortung der naheliegenden Frage, ob nicht die Erhöhung der zur Sulfierung des Naphthalins angewandten Schwefelsäuremenge zur gleichzeitigen Bildung von Disulfosäuren Veranlassung gibt, wurden die von der gewonnenen β -Monosulfosäure abgetrennten Mutterlagen wiederholt und nach verschiedenen Methoden untersucht.

Mutterlaugen, welche aus Operationen stammten, welche 5 Minuten nach Beendigung des Eintragens der Schwefelsäure unterbrochen worden waren, wurden mit Hilfe von Bleihydroxyd oder Bleicarbonat ausgebleit. In dem durch Eindampfen der Lösung des Bleisalzes erhaltenen, durch Umlösen und Wiedereindampfen von einigen braunen Flocken befreiten, bei 170° getrockneten Produkt wurde der Bleigehalt bestimmt.

I. 0.4522 g Salz gaben 0.2176 g PbSO_4 . — II. 0.9214 g Salz einer anderen Darstellung gaben 0.4416 g PbSO_4 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2)_2\text{Pb}$. Ber. Pb 33.33. Gef. Pb I. 32.86, II. 32.73.

Diese Salze bestehen somit aus nahezu reinem naphthalin-monosulfosauren Blei, eine Bildung von Disulfosäuren findet, wenn ein Nacherhitzen der Sulfierung vermieden wird, nicht statt.

Um nun noch das relative Mengenverhältnis der beiden Isomeren festzustellen, wurde mit dem einen der analysierten Bleisalze eine Analyse nach der Methode von Euwes durchgeführt, welche in ihrem Prinzip weiter oben gekennzeichnet worden ist.

0.3912 g des Salzes wurden in einem dicht schließenden Schüttelfläschchen mit genau 20.00 ccm Wasser übergossen und in einem auf $\pm 0.1^\circ$ genau arbeitenden Thermostaten 24 Stunden lang bei 25° geschüttelt. Von der abfiltrierten Lösung ergaben 5.00 ccm 0.0935 g bei 155° getrockneten Rückstand, was einem Gehalt der Lösung von 1.870 g wasserfreiem Bleisalz in 100 ccm entspricht. Dies ergibt nach der Kurve von Euwes einen Gehalt von 1.7800 g α -Verbindung in 1.9560 g des zur Untersuchung angewandten Salzes. Daraus berechnet sich das Verhältnis von 90.99 % der α - zu 9.01 % der β -Naphthalinmonosulfosäure.

Das ganze, leider etwas umständliche Verfahren ist später von einem Praktikanten des hiesigen Laboratoriums mit einer Mutterlauge eigener Darstellung und mit genau gleichem Resultat wiederholt worden.

Mutterlaugen aus Sulfierungen, welche nach Beendigung des Eintragens der Schwefelsäure noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 160° erhitzt worden waren, wurden ausbarytiert, dann eingedampft.

Ein derartiges Salz ergab einen Gehalt von 29.96 % Ba, ein anderes ergab 28.61 % Ba.

Da das monosulfosaure Salz 24.91, das disulfosaure 32.45 % Ba erfordern würde, so entspricht der gefundene Gehalt des ersten Salzes etwa 33 % der Mono- auf 67 % der Disulfosäure, die zweite Probe aber wäre zu etwa gleichen Teilen aus mono- und disulfosaurem Salz gemischt. Beide Salze wurden vor der Analyse bei 160° getrocknet. Dabei verlor das zweite Salz 9.58 % H_2O .

Dies entspricht einigermassen der Voraussetzung, daß die vorhandene Disulfosäure zu einem großen Teil die 1.6-Verbindung ist, deren

Bariumsalz mit 4 H₂O krystallisiert und 14.54 % desselben enthält. Die Bariumsalze der anderen Naphthalindisulfosäuren, welche etwa noch in Betracht kommen könnten, sind ärmer an Wasser. Daß bei der Weitersulfierung durch Fortsetzung der Erhitzung nur die vorhandene α -Monosulfosäure angegriffen wird, ergibt sich aus dem Umstande, daß die Ausbeuten solcher Operationen an β -Monosulfosäure sich von denen, welche aus nicht nacherhitzten Sulfierungen erhalten werden, kaum unterscheiden.

Wasserfreie Säure.

Der zur Entwässerung der Säure benutzte Apparat besteht aus zwei in einander geschliffenen Glasgefäßen, von welchen das äußere mit einem Rückflußkühler verbunden ist und die Heizflüssigkeit, im vorliegenden Falle Toluol, aufnimmt. Das innere, zylindrisch gestaltete dient zur Aufnahme der Wägegöläschen, in welchen die Substanz eingeführt wird. Ein eingeschliffener Deckel trägt Zu- und Ableitungsrohr für den einzuführenden Strom von mit Schwefelsäure getrockneter Luft. Dieser Trockenapparat ist für feinere Arbeiten bei streng konstanten Temperaturen vielseitig verwendbar.

Das zu entwässernde Monohydrat wurde in das tarierte Wägegöläschen eingebracht und im Vakuum bis auf konstantes Gewicht vorgetrocknet. Es war dann sicher frei von Trihydrat.

Die bei der Entwässerung auftretenden Erscheinungen sind bereits beschrieben worden. Das Erhitzen wurde stets fortgesetzt, bis Gewichtskonstanz erzielt war. Es wurden die nachfolgenden Werte beobachtet:

0.7146 g Sbst. verloren 0.0569 g = 7.96 %. — 1.1476 g Sbst. verloren 0.0908 g = 7.91 %.

Ber. für C₁₀H₇.SO₃H + H₂O — H₂O: 7.97 %.

Aus diesen Zahlen ergibt sich ohne weiteres die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes als C₁₀H₇.SO₃H. Es konnte daher von der Ausführung einer besonderen Analyse, welche bei der enormen Hygroskopizität des Produktes sich nur schwer hätte durchführen lassen, abgesehen werden.

Es ist bereits erwähnt worden, daß bei weiterem Erhitzen der wasserfreien Säure auf etwa 180° unter Verwendung von Anilin als Heizflüssigkeit eine erneute Gewichtsabnahme unter Bildung einer vorläufig noch nicht aufgeklärten, glasigen Substanz stattfand. Die Gewichtsabnahme entsprach wieder 1 Mol. H₂O:

0.8918 g Sbst. verloren 0.0782 g = 8.77 %.

Ber. für C₁₀H₇.SO₃H — H₂O: 8.65 %.

Da der Versuch nur einmal ausgeführt wurde, so ist es nicht ausgeschlossen, daß der ermittelte Wert nur zufällig gerade dem für 1 Mol. H_2O sich berechnenden entsprach.

Salze der β -Naphthalin-monosulfosäure.

Ammoniumsalz.

Auf die guten Eigenschaften dieses bisher unbekannt gebliebenen Salzes ist im ersten Teil dieser Abhandlung bereits hingewiesen. Bei tieferen Temperaturen ist seine Löslichkeit ungefähr das Doppelte von der des Natriumsalzes, in der Hitze aber ist es viel löslicher, so daß es aus kleineren Wassermengen umkrystallisiert werden kann. Beim Erkalten der heißen Lösungen schießt es nicht in voluminösen Blättern an, wie das Natriumsalz, sondern in dicken, glasklaren Tafeln. Sie verändern sich nicht im Exsiccator, auch nicht beim Erhitzen auf 100° . Bei 150° werden sie milchweiß, aber nicht durch Wasserverlust, sondern lediglich durch Zerklüftung ohne Änderung des Gewichts.

2.3177 g. verloren bei 100° 0.0010 g = 0.04 %, weiter getrocknet bei $150-160^\circ$ 0.0005 g = 0.02 %.

Das Salz ist also wasserfrei. Mit der bei 150° getrockneten Substanz wurde eine Verbrennung ausgeführt.

0.1967 g Subst.: 0.3823 g CO_2 , 0.0918 g H_2O .

$C_{10}H_7.SO_3NH_4$. Ber. C 53.33, H 4.89.

Gef. » 53.01, » 5.22..

Die Löslichkeit des Ammoniumsalzes wurde für die Temperatur von 25° ermittelt, welche jetzt ja meistens für derartige Bestimmungen eingehalten wird. Es ergaben sich in drei Bestimmungen die folgenden Werte¹⁾:

a) 1 Gew.-Tl. des Salzes braucht 6.88 Tle. Wasser zur Lösung, welche die Dichte 1.0357 besitzt und in 100 ccm 13.114 g Salz enthält.

b) 1 Tl. Salz verlangt 6.92 Tle. Wasser zur Lösung, welche $D = 1.0340$ hat und in 100 ccm 13.046 Tle. Salz enthält.

c) 1 Tl. Salz braucht 6.94 Tle. Wasser zur Lösung, welche $D = 1.0361$ hat und in 100 ccm 13.042 g Salz enthält.

Die ausgezeichneten Eigenschaften des hier geschilderten Salzes luden zu einer krystallographischen Untersuchung desselben ein,

¹⁾ Die Art und Weise, in welcher Löslichkeitsbestimmungen in der Literatur verzeichnet werden, ist sehr verschieden, woraus sich eine geringe Vergleichbarkeit der vorhandenen Angaben ergibt. Ich erlaube mir, eine Form dieser Angaben in Vorschlag zu bringen, welche gleichzeitig die Beziehungen des gelösten Körpers zu dem benutzten Lösungsmittel und zu der erhaltenen Lösung, sowie das spezifische Gewicht dieser letzteren zum Ausdruck bringt, welche Größen sich insgesamt aus den bei der Löslichkeitsbestimmung erhaltenen Werten ohne weiteres ergeben.

welche Hr. Prof. Tannhäuser vom Mineralogischen Institut der hiesigen Hochschule die Güte hatte zu übernehmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank sage. Die untersuchten Krystalle waren teils durch Verdunstung kalt gesättigter, teils auch durch langsame Abkühlung mäßig konzentrierter, warmer Lösungen erhalten worden. Über das Resultat seiner Untersuchung teilt mir Hr. Prof. Tannhäuser Nachfolgendes mit:

Naphthalin- β -monosulfosaures Ammonium.

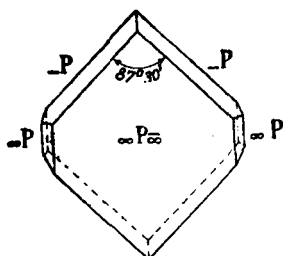


Fig. A.

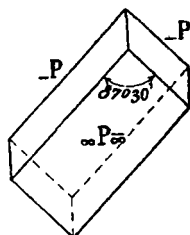


Fig. B.

Krystallsystem: Monoklin-prismatisch.

Die farblosen Krystalle sind im allgemeinen tafelförmig nach $\infty P \infty$ entwickelt (vergl. Fig. A), auf welcher Fläche sie \parallel und \perp zur \bar{b} -Achse auslösen. Gelegentlich kommen auch nach der \bar{a} -Achse entwickelte Krystalle vor, die dann stark verzerrt nach $-P$ sind (vergl. Fig. B).

Beobachtete Formen: $\infty P \infty$, ∞P , $\pm P$; $+P$ fehlt aber gewöhnlich ganz oder ist nur schmal angedeutet, auch das hintere Prisma fällt des öfteren aus.

Gemessen wurden folgende Winkel:

	1. Krystall.	2. Krystall.	3. Krystall.
$\infty P \infty (100)$: $-P' (\bar{1}11)$	$= 111^\circ 54'$	$; 111^\circ 55' 30''$	$; 111^\circ 53' 30''$
$\infty P \infty (100)$: $-P (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 111^\circ 55'$	$; 111^\circ 55'$	$; 111^\circ 53'$
$-P (111)$: $+P (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 148^\circ 38' 30''$	$; 148^\circ 38'$	$; 148^\circ 36' 30''$
$+P (\bar{1}11)$: $\infty P \infty (\bar{1}00)$	$= 99^\circ 25' 30''$	$; 99^\circ 24' 30''$	$; 99^\circ 25' 30''$
$\infty P \infty (100)$: $\infty P (110)$	$= 111^\circ 28' 30''$	$; 111^\circ 25'$	$; 111^\circ 29' 30''$
$\infty P (110)$: $\infty P (\bar{1}\bar{1}0)$	$= 137^\circ 2'$	$; 137^\circ 3'$	$; 136^\circ 30'$
$\infty P (\bar{1}\bar{1}0)$: $\infty P \infty (\bar{1}00)$	$= 111^\circ 29'$	$; 111^\circ 23' 30''$	$; 111^\circ 25'$
$-P (1\bar{1}\bar{1})$: $-P (111)$	$= 95^\circ 48' 30''$	$; 95^\circ 45' 30''$	$-$

Spaltbarkeit $\parallel \infty P \infty$ vollkommen; Ebene der optischen Achsen $\perp \infty P \infty$; Doppelbrechung ziemlich beträchtlich.

Natriumsalz.

Dieses Salz erwies sich, wie auch schon Emil Fischer (loc. cit.) gefunden hat, als wasserfrei. Es krystallisiert in glasklaren Blättern.

Nur wenn es mit dem Isomeren verunreinigt ist, scheidet es sich in den kleinen schimmernden Blättchen aus, in welchen man ihm meist begegnet. Die Löslichkeitsbestimmungen führten zu Zahlen, welche den von Emil Fischer mitgeteilten sehr nahe kommen:

a) 1 Tl. Salz braucht bei 25° 17.026 Tle. Wasser. Die Lösung hat $D = 1.0192$ und enthält in 100 ccm 5.6540 g Salz.

b) 1 Tl. Salz braucht 16.980 Tle. Wasser. Die Lösung hat $D = 1.0190$ und enthält in 100 ccm 5.6680 g Salz.

c) 1 Tl. Salz braucht 16.996 Tle. Wasser. Die Lösung hat $D = 1.0190$ und enthält in 100 ccm 5.6620 g Salz.

Das Kaliumsalz

ist schon von Merz untersucht worden. Da aber die von diesem Forscher hergestellten Salze sicher nicht ganz einheitlich waren, so habe ich die Untersuchung der meisten derselben wiederholt. Für das Kaliumsalz hatte er den Wassergehalt zu $\frac{1}{2}$ Mol. gefunden, was ich bestätigen kann.

1.0859 g Salz verloren bei 110° 0.0390 g $H_2O = 3.59\%$.

$C_{10}H_7.SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 3.53%.

Wie fast alle Salze dieser Säure, so ist auch dieses nicht im geringsten hygroskopisch. Das lufttrockne Salz verliert im Vakuum-exsiccator kaum etwas an Gewicht.

Die Löslichkeit steht zwischen der des Natrium- und Ammoniumsalzes.

a) 1 Tl. Salz verlor bei 25° 11.84 Tle. Wasser. Die Lösung, $D = 1.0288$ enthält in 100 ccm 8.018 g wasserfreies Salz.

b) 1 Tl. Salz verlor 11.87 Tle. Wasser. Die Lösung, $D = 1.0302$ enthält in 100 ccm 8.008 g wasserfreies Salz.

c) 1 Tl. Salz verlor 11.76 Tle. Wasser. Die Lösung, $D = 1.0289$ enthält in 100 ccm 8.085 g wasserfreies Salz.

Bezüglich des Barium- und Calcium-Salzes, deren Analysen ich ebenfalls wiederholt habe, habe ich den Angaben von Merz nichts hinzuzufügen. Beide Salze krystallisieren in weißen, perlgänzenden Blättchen. Das Bariumsalz ist so schwer löslich, daß es den Nachweis etwa zurückgehaltener Schwefelsäure in der nach dem beschriebenen Verfahren abgeschiedenen freien Naphthalinsulfosäure stört. Man muß daher, ehe man auf Schwefelsäure prüft, die zu untersuchende Probe durch gelindes Erwärmen mit einem Tropfen reiner Salpetersäure in die Nitronaphthalinsulfosäure überführen, deren leicht lösliches Bariumsalz nunmehr die Prüfung mit Chlorbarium nicht mehr behindert.

Bleisalz.

Dieses in kaltem Wasser sehr wenig (0.4%), in siedendem mäßig lösliche Salz bildet in reinem Zustande nicht, wie Merz angibt, »harte

Schuppen oder cohärente Krusten, sondern schneeweiße, sehr glänzende, sechsseitige Blättchen. Der Wassergehalt, welchen Merz als »wechselnd, meist $\frac{4}{3}$ Mol.« angibt, beträgt 1 Mol. Es ist nicht im geringsten hygroskopisch.

0.6250 g Salz verloren bei 160° 0.0180 g = 2.88 % H₂O.

(C₁₀H₇.SO₃)₂Pb + H₂O. Ber. H₂O 2.82 %.

Das entwässerte Salz läßt sich ohne jede Veränderung bis auf 200° erhitzen.

Zinksalz.

Dieses Salz ist dem Bleisalz in seiner äußeren Erscheinung und in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich. Aber bei der Analyse erweist es sich als zu derjenigen Gruppe von Salzen der β -Naphthalinsulfosäure gehörig, welche durch ihren Gehalt von je 3 Mol. Wasser auf jeden durch das Metall gebundenen Säurerest eine gewisse Analogie mit der freien Säure und ihrem merkwürdigen Trihydrat erkennen lassen. Das Salz läßt sich gut aus verdünnter heißer Ameisen- oder Essigsäure umkrystallisieren, in welcher es etwas leichter löslich ist als in reinem Wasser.

1.1227 g Salz ergaben bei 180° 0.2065 g H₂O = 18.39 %. — 0.5788 g Salz (aus verdünnter CO₂H₂) ergaben 0.1044 g H₂O = 18.04 %. — 0.8402 g Salz (aus H₂O) ergaben 0.1558 g H₂O = 18.54 %. — 0.6844 g entwässertes Salz ergaben (elektrolytisch¹⁾) 0.0926 g Zn = 13.53 %.

(C₁₀H₇.SO₃)₂Zn + 6H₂O. Ber. H₂O 18.40 %.

(C₁₀H₇.SO₃)₂Zn. Ber. Zn 13.64 %.

Es wurde vergeblich versucht, durch Trocknung bei verschiedenen unter 180° liegenden Temperaturen einen Haltepunkt in der Wasserabgabe festzustellen. Der Wasserverlust beginnt schon unter 100°, geht aber erst bei höheren Temperaturen zu Ende.

Löslichkeit: bei 25°.

a) 1 Tl. Salz erfordert 221 Tle. Wasser. Die Lösung, D = 1.0030 enthält in 100 ccm 0.4520 g Salz (wasserfrei).

b) 1 Tl. Salz erfordert 221 Tle. Wasser. Die Lösung, D = 1.0028 enthält in 100 ccm 0.4520 g Salz.

Die Löslichkeit des Zinksalzes ist somit fast genau gleich der des Bleisalzes, wie sie von Euwes bestimmt wurde.

Kobaltsalz.

Fleischrote, schön entwickelte sechsseitige Blätter, in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht löslich. Dieses Salz enthält 6 Mol. Wasser,

¹⁾ Die in dieser Abhandlung vorkommenden elektrolytischen Metallbestimmungen sind nicht von mir selbst, sondern von meinem Assistenten Dr. W. D. Treadwell ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank sagen möchte.

welche es erst bei hoher Temperatur, dann aber auch rasch abgibt. Dabei wird es schön rotviolett.

0.9506 g Salz ergaben 0.1764 g $H_2O = 18.56\%$.

$(C_{10}H_7 \cdot SO_3)_2 Co + 6 H_2O$. Ber. H_2O 18.59%.

Nickelsalz.

Es ist hellgrün gefärbt, in seinen sonstigen Eigenschaften dem Kobaltsalz sehr ähnlich, doch sind seine Krystalle nicht so gut ausgebildet. Bezüglich seines Wassergehaltes verhält es sich genau wie das Salz des Schwestermetalls. Das wasserfreie Salz ist gelb.

1.2487 g Salz ergaben bei 185° 0.2307 g $H_2O = 18.48\%$. — 0.6666 g Salz ergaben elektrolytisch 0.0660 g Ni = 9.90%.

$(C_{10}H_7 \cdot SO_3)_2 Ni + 6 H_2O$. Ber. H_2O 18.59%, Ni 10.12%.

Cadmiumsalz.

Dieses in kaltem Wasser wenig, in heißem recht leicht lösliche Salz krystallisiert sehr schön in glatten, perlgänzenden, weichen Blättern und enthält, wie das verwandte Zinksalz 6 Mol. Krystallwasser, die es aber glatt und vollständig schon bei 80° abgibt.

1.0787 g Salz ergaben bei 80° 0.1815 g $H_2O = 16.82\%$. — 0.6213 g Salz ergaben elektrolytisch 0.1104 g Cd = 17.77%. — 0.6691 g Salz ergaben über das Sulfid 0.2201 g $CdSO_4$, entsprechend 17.71% Cd.

$(C_{10}H_7 \cdot SO_3)_2 Cd + 6 H_2O$. Ber. H_2O 17.03%, Cd 17.66%.

Kupfersalz.

Schöne hell-türkisblaue Krystalle, deren Löslichkeitsverhältnisse ganz ähnlich sind, wie die des Cadmiumsalzes. Während aber dieses nicht die geringste Dissoziation zeigt, scheidet das Kupfersalz bei längerem Kochen seiner Lösungen ganz geringe Mengen eines basischen Salzes aus. Es empfiehlt sich daher, bei der Krystallisation etwas freie Naphthalinsulfosäure zuzusetzen. Aus warmem Methyl- und Äthylalkohol krystallisiert es in schönen Tafeln.

Dieses Salz, welches auch 6 Mol. Krystallwasser enthält, gibt genau $\frac{2}{3}$ seines Wassergehaltes schon bei $75-80^\circ$ ab und wird dabei ganz weiß. In dieser Form kann es auf 104° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Bei 125° beginnt dann eine erneute Wasserabspaltung, bei welcher das Salz unter Verlust des letzten Drittels seines Wassergehaltes citronengelb wird.

1.0168 g Salz ergaben bei 75° 0.1251 g $H_2O = 12.30\%$. — Weiter getrocknet bei 134° stieg der Gesamtverlust auf 0.1876 g = 18.45%. — 1.2012 g Salz, gleich bei 125° getrocknet, verloren 0.2237 g $H_2O = 18.62\%$. — 0.5038 g Salz ergaben (jodometrisch) 10.95% Cu. — 0.5890 g Salz ergaben (elektrolytisch) 0.0642 g Cu = 10.90%.

$(C_{10}H_7 \cdot SO_3)_2 Cu + 6 H_2O$. Ber. Cu 10.77%, 4 H_2O 12.30%, 6 H_2O 18.46%.

Silbersalz.

Dieses Salz scheidet sich aus der siedenden wäßrigen Lösung in Krystallen aus, welche wie poliertes Silber glänzen und ebenso wie die Lösung etwas lichtempfindlich sind. Es ist wasserfrei und, wie die meisten Silbersalze bei höherer Temperatur schmelzbar. In der Glühhitze verglimmt es zu einem schneeweißen Schwamm von Silbermetall.

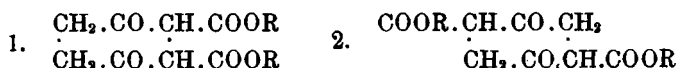
0.3671 g Salz lieferten 0.1254 g Silber = 34.16%.

$C_{10}H_7SO_2Ag$. Ber. Ag 34.28%.

39. A. Hantzsch: Die Konstitution des Succinylo-bernsteinsäureesters und seiner Halogenderivate.

(Eingegangen am 31. März 1915.)

Der längst bekannte, analog dem Acetessigester aus Bernsteinsäureester entstehende Succinylo-bernsteinsäureester, welcher von F. Herrmann¹⁾ als *o*-Dicarbonsäureester des *p*-Diketohexamethylens (Formel 1) angesehen, aber später von meinem damaligen Mitarbeiter H. Ebert²⁾ als der isomere *p*-Dicarbonsäureester (Formel 2) erwiesen worden ist³⁾, wurde damals, als die Ketoformel des Acetessigesters



fast allgemein angenommen wurde, von F. Herrmann und mir, sowie auch von einigen andern Autoren³⁾ auf Grund gewisser Reak-

¹⁾ A. 211, 327.

²⁾ A. 229, 45. Gegenüber der verbreitetsten, auch noch kürzlich von Hans Liebermann (A. 404, 272) geteilten Ansicht, daß der Succinylo-bernsteinester erst durch seine von A. v. Baeyer (B. 19, 428 [1886]) ausgeführte Umwandlung in Terephthalsäure als ein *para*-Derivat erwiesen sei, möge erwähnt werden, daß dieser Beweis schon früher durch die eben zitierte von H. Ebert und mir ausgeführte glatte Spaltung seines Dinitrosoderivats in 2 Mol. Oximidoätherbernsteinsäure $COOR.C(NO_2).CH_2.COOH$ völlig eindeutig erbracht worden ist — womit auch die symmetrische Konstitution der *para*-Derivate nach einer von allen anderen prinzipiell verschiedenen Methode (nämlich durch Ringspaltung) bestätigt wurde. Übrigens hat auch J. U. Nef (A. 258, 272) die Ermittlung der Konstitution dieses Dinitrosoesters zufolge eines unrichtigen Zitats nicht H. Ebert, sondern A. v. Baeyer zugeschrieben.

³⁾ H. Goldschmidt und Meißler, B. 23, 259 [1890]; Drude, B. 30, 940 [1897].