

sich feine, glänzende Nadeln ab. Nach Zusatz von etwas Methanol und Äther wurde nach 2-stdg. Stehenlassen abgesaugt und die Mutterlauge nochmals zur Krystallisation eingedampft. Die Gesamtmenge der mit Methanol gewaschenen und hierauf getrockneten Krystalle betrug 1.18 g gegenüber 1.23 g der theoretischen Menge äthylsulfinsaures Kalium. Zur Analyse wurde es noch einige Stdn. bei 150—160° getrocknet.

0.1174 g Sbst.: 0.2041 g BaSO₄. — 0.1494 g Sbst.: 0.0976 g K₂SO₄.
C₈H₈.SO₂K. Ber. S 24.2, K 29.55. Gef. S 23.9, K 29.32.

Die Verbindung stellt rein weiße, nur in Wasser leicht lösliche, nicht autoxydable Krystalle dar. Die heiße wäßrige Lösung entfärbt angesäuertes Kaliumpermanganat; quantitative Beziehungen konnten noch nicht ermittelt werden.

Bei der vorliegenden Arbeit erfreuten wir uns der Bereitstellung von Mitteln aus dem Nürnberger Sonderfonds für wissenschaftliche Arbeiten, wofür wir unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

172. A. Korolew, I. Bilik und A. Tschuxanowa: Über kolloide Eigenschaften der Lösungen von Naphthalin-sulfonsäuren.

[Aus d. Woroschilow-Institut für Zwischenprodukte u. Farbstoffe, Moskau.]

(Eingegangen am 4. März 1936.)

Es war unsere Aufgabe, ein Verfahren auszuarbeiten, nach welchem man einige technische Naphthalin-sulfonsäuren quantitativ analysieren, d. h. bestimmen konnte, wie hoch in ihnen der Gehalt an den einzelnen Isomeren war.

Wir wählten den Weg der Trennung der Naphthalin-sulfonsäuren durch Darstellung ihrer schwerlöslichen Salze mit aromatischen Aminen. Jedoch fanden wir bald, daß ein Analysen-Verfahren, das geeignet zu sein schien, wenn wir die in den technischen Rohprodukten enthaltenen Naphthalin-sulfonsäuren in chemisch reinem Zustand mischten, nicht immer befriedigende Resultate gab, wenn es bei technischen Gemischen von Naphthalin-sulfonsäuren angewandt wurde. In diesen Fällen mußte die Technik der Analyse oft durch Einschaltung zusätzlicher Operationen, die die Genauigkeit der Werte garantieren sollten, ergänzt werden.

Die Löslichkeits-Faktoren der schwerlöslichen Salze von Naphthalin-sulfonsäuren, die an bestimmten Sulfonsäure-Gemischen unter Verwendung chemisch reiner Isomeren bestimmt worden waren, bildeten nur Bruchteile der Werte, die denselben Salzen in der technischen Sulfurierungs-Masse zukamen. Besonders reiches experimentelles Material sammelten wir in dieser Hinsicht beim Studium der technischen Naphthalin-disulfonsäure-(1.5). Wie die qualitative Analyse zeigte, stellte sie ein Gemisch folgender Säuren dar: Naphthalin-disulfonsäuren-(1.5) und -(1.6), Naphthalin-trisulfonsäuren-(1.3.5) und -(1.3.6), sowie Schwefelsäure.

An einem Gemisch chemisch reiner Präparate dieser Säuren wurde nachgewiesen, daß nach Abtrennung der Schwefelsäure in Form von Blei- oder Bariumsulfat die im Filtrat enthaltene Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) durch Zusatz von Benzidin-Hydrochlorid-Lösung quantitativ als Benzidin-Salz der Zusammensetzung C₁₀H₈(SO₃H)₂, C₁₂H₈(NH₂)₂ ausgefällt wurde. Als das

gleiche Verfahren auf die technische Naphthalin-sulfonsäure angewandt wurde, lieferte diese bei weitem nicht immer befriedigende Resultate. Oft konnte bei fabrikmäßig ausgeführten Operationen beobachtet werden, daß das Benzidin-Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) entweder gar nicht oder nur zum Teil und äußerst langsam ausfiel. Auch andere Arylamin-Salze der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (das 3.3'-Dimethyl-benzidin-Salz und das 2.4-Dimethyl-anilin-Salz) zeigten die gleiche Eigenschaft.

Die Analysen lieferten in allen Fällen stets befriedigende und übereinstimmende Werte für den Gehalt an Naphthalin-disulfonsäure-(1.5), wenn erst das Natriumsalz dieses Isomeren durch eine große Menge Kochsalz ausgesalzen, von der übrigen Lösung getrennt, in Wasser gelöst und dann durch Benzidin gefällt wurde.

Es wurde festgestellt, daß beim Arbeiten mit technischer Sulfonsäure ohne vorheriges Aussalzen die mengenmäßige Bildung des Benzidin-Salzes von Faktoren beeinflußt wird, wie die Temperatur der Lösung, starkes Reiben der Wandungen des Reaktionskolbens mit einem Glasstab, Vorhandensein einzelner Mineralsalze in der Lösung usw.

In den Fällen, wo unter den gewöhnlichen Arbeits-Bedingungen kein Benzidin-Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) ausfiel, führte das Erhitzen der technischen Lösung mit Benzidin zur Bildung eines Niederschlages, der mit fortschreitendem Kochen zunahm. Dieselbe technische Operation mit Benzidin-Hydrochlorid unter Abkühlung auf -5 bis -8° und Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstab führte gleichfalls zur Bildung des Niederschlages. Doch war die Niederschlags-Bildung weder im ersten noch im zweiten Fall quantitativ. In einzelnen Fällen beobachteten wir, daß die Anwesenheit von Natriumnitrat in der Lösung das Ausfallen des Benzidin-Salzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) begünstigte.

Alle diese Erscheinungen, die wir beim Arbeiten mit technischer Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) besonders häufig beobachteten, machten es wahrscheinlich, daß 1) die Lösungen der technischen Naphthalin-sulfonsäuren, mit denen wir bei unserer Arbeit zu tun hatten, kolloide Systeme bildeten; 2) das Vorhandensein mehrerer Kolloide ein System von Schutzkolloiden erzeugte, die das Koagulieren anderer, mit ihnen gleich geladener Kolloide verhinderten.

Die spätere Arbeit bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme: Es wurde beobachtet, daß Lösungen des Trinatriumsalzes der chemisch reinen Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) die Eigenschaften von Kolloiden aufwiesen: Den Tyndall-Effekt und die Brownsche Bewegung im Gesichtsfeld eines Ultramikroskops. Den Tyndall-Effekt zeigten auch die technischen Sulfonsäure-Lösungen und in geringerem Maße auch die Lösung der chemisch reinen Naphthalin-disulfonsäure-(1.5).

Setzt man zur Lösung der technischen Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) gewisse lyophile Kolloide, z. B. Gelatine, Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) u. a. zu, so wird dadurch das Ausfallen des Benzidin-Salzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) als Niederschlag teilweise oder ganz verhindert. Für diese Versuche verwendeten wir eine technische Lösung, die eine normale Bildung des Benzidin-Salzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) zeigte.

Dieselben Kolloide beeinflussten die Bildung des Benzidinsalz-Niederschlags aber praktisch gar nicht, wenn mit Lösungen des chemisch reinen Benzidin-Salzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) gearbeitet wurde.

In den Fällen, in denen wir sehr geringe Konzentrationen der Schutz-Kolloide anwandten und eine partielle Niederschlags-Bildung zustande kam, war das ausgefallene Benzidin-Salz in der Regel grün gefärbt. Die gleiche Farbe war für das Benzidin-Salz aus solchen fabrikmäßigen Operationen charakteristisch, bei denen die Bildung des Benzidinsalz-Niederschlags ohne Anwendung des Aussalzens nicht quantitativ verlief.

Es finden sich in der Literatur, außer der Abhandlung von Taylor¹⁾, in der er von der Fähigkeit der Naphthalin-trisulfonsäuren, in einzelnen Fällen kolloidale Lösungen zu bilden, spricht, keine Angaben und Erklärungen der in unserer Arbeit beschriebenen Erscheinungen.

Im folgenden bringen wir nur einen Auszug aus unserem großen diesbezüglichen experimentellen Material.

Beschreibung der Versuche.

I) Bestimmung der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5).

a) Es wurden gemischt: 5.3600 g Naphthalin-disulfonsäure-(1.5), 1.1600 g Naphthalin-disulfonsäure-(1.6), 0.0680 g Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5), 0.0340 g Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) und 9.1740 g Schwefelsäure-Monohydrat; das Gemisch wurde in Wasser zu 500 ccm gelöst. Von dieser Lösung wurden zur Bestimmung 25 ccm entnommen; diese wurden mit 1-n. Natronlauge neutralisiert, mit 15 ccm Äthylalkohol, 5 Tropfen gesättigter Kaliumjodid-Lösung und langsam, unter Schütteln mit Bleinitrat-Lösung (66 g $Pb(NO_3)_2$ in 1000 ccm Wasser) bis zur bleibenden gelben Färbung der Lösung versetzt; nachdem das Gemisch 15 Min. gestanden hatte, wurde der Niederschlag abfiltriert und mit 15 ccm Äthylalkohol gewaschen, dann wurde das Filtrat mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit 50 ccm Benzidin-Hydrochlorid-Lösung (20 g Benzidin, 25 ccm konz. Salzsäure, 1000 ccm Wasser) versetzt. Nach 1-stdg. Stehen wurde der Niederschlag filtriert, 3-mal mit je 5—8 ccm kaltem Wasser gewaschen und mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge unter Benutzung von Phenol-phthalein als Indicator titriert. In den entnommenen 25 ccm Lösung waren 0.2680 g Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) enthalten; gefunden wurden 0.2689 g und 0.2674 g.

b) Es wurden gemischt: 5.3600 g Naphthalin-disulfonsäure-(1.5), 1.1600 g Naphthalin-disulfonsäure-(1.6), 0.1600 g Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5), 0.0340 g Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) und 9.1740 g Monohydrat; das Gemisch wurde in Wasser zu 50 ccm gelöst und mit 12 g Natriumchlorid versetzt. Nach 2-stdg. Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit destilliertem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden 25 ccm entnommen und die Bestimmung der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) wie unter Ia) weitergeführt. Die 25 ccm Lösung enthielten 0.2680 g Naphthalin-disulfonsäure-(1.5); gefunden wurden 0.2674 g und 0.2644 g.

II) Bestimmung der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) in technischen Lösungen.

a) 50 ccm der Betriebslösung (entsprechend etwa 20 g technischer Sulfo-masse) wurden mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden 25 ccm entnommen und die Bestimmung wie unter I) ausgeführt.

¹⁾ *Proceed. Royal Soc. Edinburgh* 45, 323 [1925]; *C.* 1926 I, 3387.

b) Zu 50 ccm einer Betriebslösung von derselben Zusammensetzung wie unter IIa) wurden 12 g Natriumchlorid hinzugefügt. Nach 2-stdg. Stehen wurde filtriert und die Bestimmung weiter wie unter I durchgeführt. Gefunden wurde Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) in 25 ccm Lösung: in IIa: 0.00 und 4.75%; in IIb: 9.35 und 9.40%.

c) Die Bestimmung wurde mit der vorhergehenden Charge wie unter Ia) ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß die Lösung nach dem Zusatz des Benzidin-Hydrochlorids abgekühlt und die Gefäßwandungen mit einem Glasstab gerieben wurden.

d) Die Bestimmung wurde wie unter Ia) durchgeführt, jedoch mit dem Unterschiede, daß die Lösung nach dem Zusatz von Benzidin 10—15 Min. gekocht wurde.

Gefunden wurde Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) in 25 ccm Lösung in IIc: 7.25 und 7.50%; in IId: 2.00 und 5.40%.

III) Einfluß von lyophilen Kolloiden auf die Bildung des Benzidin-Salzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5).

a) 50 ccm der Betriebslösung einer Charge, die eine normale Bildung des Benzidinsalz-Niederschlags aufwies, wurden mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. Hiervon wurden 25 ccm entnommen, die Schwefelsäure wie unter Ia abgetrennt, zum Filtrat 0.2 g Gelatine in 50 ccm Wasser und 50 ccm Benzidin-Hydrochlorid-Lösung gefügt. Gefunden Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) 0.00 und 0.00%.

b) Es wurden 0.2408 g chemisch reine Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) in 100 ccm Wasser gelöst und 0.2 g Gelatine in 50 ccm Benzidin-Hydrochlorid-Lösung hinzugefügt. Verwendet 0.2408 g, gefunden 0.2261 g Naphthalin-disulfonsäure-(1.5).

IVa) Von den 500 ccm derselben Lösung, die zum Versuch mit der Gelatine gedient hatte, wurden 25 ccm entnommen, die Schwefelsäure wurde wie unter Ia) abgetrennt, sodann wurden 0.17 g Trinatriumsalz der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) in 50 ccm Benzidin-Hydrochlorid-Lösung hinzugefügt. Gefunden Naphthalin-disulfonsäure-(1.5): 0.00 und 0.00%.

b) Es wurden 0.2850 g chemisch reiner Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) in 150 ccm Wasser gelöst und 0.15 g Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) in 50 ccm Benzidin-Hydrochlorid-Lösung hinzugefügt. Verwendet 0.2850 g, gefunden 0.2859 g Naphthalin-disulfonsäure-(1.5).
