

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

Alte und neue Harnstoffabkömmlinge und ihre Aufnahme durch Cellulose

Von Kurt Brass^{*)}, Fritz Oppelt und Armin Weichert

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 31. Dezember 1936)

Im Bereich der direkt ziehenden Baumwollazofarbstoffe ist bekanntlich eine Gruppe der Abkömmlinge der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure oder J-Säure besonders gekennzeichnet. Das wesentliche Merkmal dieser Farbstoffe ist in allen Fällen die Mitbeteiligung des Harnstoffrestes (I), oder der Säureamidgruppe (II), oder des Thiazolrings (III) an ihrem Aufbau. Dementsprechend lassen sich diese wertvollsten J-Säure-Farbstoffe in 3 Gruppen einreihen, und zwar die Gruppen Benzoechtscharlach (I)¹⁾, Rosanthren (II)²⁾ und Diazobrillantscharlach (III)³⁾. Es hängt nun von der jeweiligen Anschauung ab, welchem Bestandteil der Konstitution man den Vorzug einräumen will für die Begründung der Eigenschaft aller dieser Farbstoffe,

^{*)} Zugleich 7. Mitteilung von K. Brass, Untersuchungen über das Zustandekommen von Färbungen (6. Mitteilung vgl. K. Brass u. O. Gro-nych, Kolloid-Ztschr. 78, 51 1937).

¹⁾ D.R.P. 122 904 vom 16. 11. 1899, 126 133 vom 13. 12. 1899, 132 511 vom 11. 5. 1900 u. 133 466 vom 22. 5. 1900 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 6, 954, 956—958 (1900—1902).

²⁾ D.R.P. 151 017 vom 25. 5. 1902, der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 7, 439 (1902—1904).

³⁾ D.R.P. 165 126 vom 14. 5. 1904 u. 166 903 vom 2. 6. 1904, der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 8, 186 u. 695 (1905—1907).

von der Baumwolle adsorptiv aufgenommen zu werden. Denn diese Eigenschaft kann auch auf eines dieser Merkmale (Harnstoffrest, Säureamidgruppe, Thiazolring) allein zurückgeführt werden, wie es die Leukoverbindungen gewisser Küpenfarbstoffe⁴⁾, sowie verschiedene von p,p'-Diamino-diphenylharnstoff abgeleitete Azofarbstoffe, ferner die Arylide der 2,3-Oxynaphthoesäure⁵⁾ und die Abkömmlinge von Dehydrothio-p-toluidin⁶⁾ u. a. beweisen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Fragen, die die Aufnahme der Farbstoffe der J-Säuregruppe von der Art I durch Baumwollcellulose betreffen. Es ist zunächst versucht worden, die Bedeutung der Anwesenheit des Harnstoffrestes einerseits und der J-Säurekonstitution andererseits zu überprüfen durch Vergleich der Aufnahme von J-Säure und der Aufnahme ihres Harnstoffs. Aus wäßriger Lösung wurden die Natriumsalze dieser beiden Verbindungen von Cellulose (Viscose) aufgenommen. Den Verlauf der Aufnahme ersieht man aus den Tab. 1a und 1b, sowie aus der Fig. 1. Darin bedeutet:

- c* Anfangskonzentration in Millimol (g) in 100 cem
c-x Endkonzentration in Millimol in 100 cem
x von 5 g Cellulose aufgenommene Menge in Millimol nach eingetretenem Gleichgewicht
c₁ die von 100 g Cellulose aufgenommene Menge in Millimol
Q Teilungskoeffizient, d. i. Quotient aus *c₁* und *c-x*

Tabelle 1a
 Natriumsalz der J-Säure. *t* = 23°

<i>c</i>	<i>c-x</i>	<i>x</i>	<i>c₁</i>	<i>Q</i>
1,3640	1,3119	0,0521	1,042	0,794
2,7280	2,6245	0,1035	2,070	0,789
5,4561	5,2497	0,2064	4,128	0,786
8,1841	7,8654	0,3187	6,374	0,810
10,9122	10,5481	0,3641	7,282	0,690 ^{*)}

*) Mittel = 0,795

⁴⁾ K. Brass u. G. Torinus, Kolloid-Ztschr. 45, 256 (1928).

⁵⁾ W. Christ, Textilber. 11, 447 (1930); vgl. auch J. Rath, Textilber. 4, 425 (1923).

⁶⁾ P. Ruggli u. S. M. Pestalozzi, Helv. chim. Acta 9, 364 (1926).

Tabelle 1b

Natriumsalz des Harnstoffs der J-Säure
 $\log k = -0,593$, $n = 0,847$, $t = 23^\circ$

$c-x$	x beobachtet	x berechnet
0,6579	0,0860	0,0883
1,3224	0,1654	0,1592
2,6792	0,2964	0,2871
4,0707	0,3927	0,4074
6,9594	0,4796	0,6427

Zahlen und Kurve zeigen, daß bei der Aufnahme der J-Säure sich ein Lösungsgleichgewicht einstellt, für das bis zu der Endkonzentration von etwa 10 Millimol in 100 ccm der Teilungskoeffizient $Q = 0,795$. Gesättigt erscheint die Cellulose mit etwa 7,3 Millimol Natriumsalz in Gramm auf 100 g Cellulose. Das entspricht der aufgenommenen Menge von 1,90% Natriumsalz vom Gewicht der angewandten Cellulose.

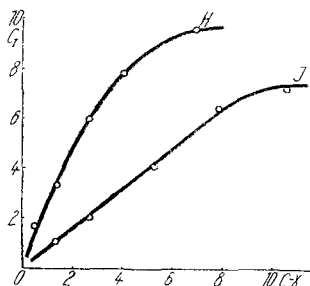


Fig. 1

Weiterhin zeigte sich, daß der Harnstoff der J-Säure von der Cellulose adsorbiert und daß von ihm unter vergleichbaren Bedingungen viel mehr aufgenommen wird als von der J-Säure. Von einem Sättigungswert läßt sich zwar in diesem Falle kaum sprechen; wenn man aber den letzten Punkt der Kurve als nicht weit vom Sättigungsgrad entfernt betrachtet, so entspricht dieser einer aufgenommenen Menge von etwa 9,6 Millimol = 5,26% Harnstoff.

Es sind ferner verglichen worden die Aufnahme des bekannten Isomeren der J-Säure, der 2,8,6-Aminonaphtholsulfosäure (γ -Säure) und jene ihres Harnstoffs. Dabei ergab sich, daß diese beiden Stoffe in der gleichen Weise und fast in genau gleicher Menge wie ihre Isomeren aus wäßriger Lösung von Viscose aufgenommen werden. Die Tab. 2a und 2b sowie die Fig. 2 lassen den Verlauf der Aufnahme erkennen.

Für das bei der Aufnahme des Natriumsalzes der γ -Säure sich einstellende Lösungsgleichgewicht beträgt $Q = 0,76$, und Sättigung tritt ein bei etwa 7,9 Millimol, was einer Aufnahme

Tabelle 2a
Natriumsalz der γ -Säure. $t = 23^\circ$

c	$c-x$	x	c_1	Q
1,4645	1,4093	0,0552	1,104	0,783
2,9290	2,8181	0,1109	2,218	0,787
5,8580	5,6485	0,2095	4,190	0,742
8,7870	8,4813	0,3057	6,114	0,721
11,7160	11,3780	0,3380	7,760	0,682 ^{*)}

*) Mittel = 0,758

Tabelle 2b
Natriumsalz des Harnstoffs der γ -Säure
 $\log k = -0,562$, $n = 0,815$, $t = 23^\circ$

$c-x$	x beobachtet	x berechnet
0,6257	0,0750	0,0795
1,2381	0,1432	0,1390
2,5177	0,2450	0,2483
3,7913	0,3528	0,3475
6,4285	0,4783	0,5284

von 2,06^o/_o entspricht. Die Adsorption des entsprechenden Harnstoffs, in der gleichen Weise ermittelt wie oben, entspricht einer Menge von etwa 9,5 Millimol = 5,20^o/_o.

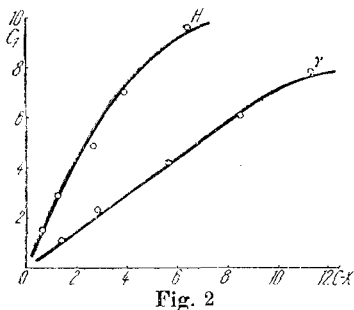


Fig. 2

Durch diese Versuchsreihen gewinnen wir zum erstenmal einen zahlenmäßigen Einblick in den Vorgang der Aufnahme der J-Säure und in den Verlauf dieser Aufnahme. Wenn andere Verfasser der Ansicht sind⁷⁾, daß die J-Säure der pflanzlichen Faser gegenüber nur schwach

substantiv sei, so können wir jetzt sagen, daß die Aufnahme der J-Säure durch einen Lösungsvorgang eingeleitet wird und daß die Faser dabei (technisch gesprochen) bis zu 1,90^o/_o ihres Gewichtes an J-Säure aufnimmt. Das ist eine nicht unbedeu-

⁷⁾ M. Battagay u. A. Wolff, Bull. Soc. chim. France **33**, 1481 (1923); vgl. dagegen G. Kränzlein, Werden, Sein und Vergehen, Stuttgart 1935, Seite 47.

tende Menge, wenn man an die bei substantiven Färbungen aufgenommenen Farbstoffmengen (um 1,5 %) denkt. Daneben konnten die gleichen Verhältnisse für die Aufnahme der isomeren γ -Säure aufgedeckt und dadurch die Versuche mit der J-Säure bestätigt werden.

Noch wichtiger aber erscheinen die Ergebnisse hinsichtlich der Aufnahme der Harnstoffe dieser Säuren: Die Cellulosefaser nimmt von ihnen mehr wie das Doppelte (über 5 %) jener Menge auf, die sie von der entsprechenden Säure aufnimmt; die Aufnahme erweist sich, zum Unterschied von den bei der Aufnahme der J-Säure (γ -Säure) sich einstellenden Lösungsgleichgewichten, als Adsorption. Auch darin kann eine erstmalige Feststellung erblickt werden, das ist die durch Versuche belegte Tatsache, daß die Einführung der Säureamidgruppe, bzw. des Harnstoffrestes, die Substantivität der derart in ihrem Bau veränderten organischen Verbindung bedeutend erhöht. Dabei bleibe dahingestellt, ob diese Erhöhung mit der Betätigung starker Assoziations- und Nebervalenzkräfte der Säureamidgruppe⁸⁾, oder mit den jüngsten Ansichten von E. Schirm⁹⁾ bzw. von H. Krzikalla und B. Eistert¹⁰⁾ — Herausbildung eines vielgliedrigen Systems konjugierter Doppelbindungen — zu erklären ist.

Will man schließlich noch untersuchen, inwieweit die Molekülvergrößerung die Substantivität beeinflußt, so ist es am besten, aus den Fig. 1 und 2 den sogenannten Adsorptionswert abzulesen, d. i. die von 1 g Substrat bei einer Endkonzentration von 1 Millimol (in 100 ccm) aufgenommene Menge. Die folgenden Zahlen geben ihn an:

J-Säure	0,8	γ -Säure	0,75
Harnstoff der J-Säure	2,6	Harnstoff der γ -Säure	2,3

Man sieht also, beim Vergleich dieser Zahlen, daß in dieser Endkonzentration von den Harnstoffen sogar mehr als das 3-fache aufgenommen wird, als von ihren Säuren. Es ist fraglich, ob man dieses verhältnismäßig große Ansteigen der aufgenommenen Menge nur auf die Molekülvergrößerung zurückführen kann.

⁸⁾ K. H. Meyer, *Textilber.* 9, 573 (1928).

⁹⁾ *Dies. Journ.* (2) 143, 50 (1935).

¹⁰⁾ *Dies. Journ.* (2) 144, 69 (1935).

Nach diesen Feststellungen erschien es wünschenswert, zu ähnlichen, aber einfacher gebauten Verbindungen überzugehen und ihr Verhalten der Cellulose gegenüber zu untersuchen. Die an den Beispielen der J-Säure bzw. der γ -Säure bewiesene Tatsache der ihre Substantivität steigernden Einführung des Harnstoffrestes sollte demnach an den folgenden Verbindungen geprüft werden:

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1. Sulfanilsäure | 4. Naphthionsäure |
| 2. Oxoharnstoff der Sulfanilsäure | 5. Oxoharnstoff der Naphthionsäure |
| 3. Thioharnstoff „ „ | 6. Thioharnstoff „ „ |

Die Einbeziehung der Thioharnstoffe erfolgte aus dem Grunde, weil ein Vergleich der Abkömmlinge des gewöhnlichen Harnstoffs mit denjenigen des Thioharnstoffs von besonderem Interesse ist, und weil ferner die Anschauung herrscht, daß die wertvolle Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle direkt zu färben, den Farbstoffderivaten des Thioharnstoffs in noch höherem Maße zukommt, als denjenigen des Oxoharnstoffs¹¹⁾.

Die Aufnahmeversuche mit den genannten 6 Verbindungen führten wir in der gleichen Weise durch wie die Versuche, über die oben berichtet wurde. Überraschenderweise ist jedoch keine von diesen Verbindungen von Cellulose aufgenommen worden. Eine Begründung dieses unerwarteten Verhaltens läßt sich kaum geben, ohne Annahmen zu machen, für die noch keinerlei Beweise vorliegen. Jedenfalls muß man in dem Ausbleiben der Substantivität in diesen einfachen 6 Fällen einen Beweis dafür erkennen, daß nicht eine Hypothese allein die Substantivität von organischen Verbindungen und von Farbstoffen zu erklären vermag, sondern daß eine Vielzahl von Umständen und deren Zusammenwirken die Substantivität bewirken. Das Hauptmerkmal substantiver Verbindungen aber wird immer ihre chemische Konstitution bleiben, die die erwähnten Umstände hervorrufft und mitbeeinflußt.

Von den 6 Verbindungen, die den letzten Versuchen zugrunde lagen, mußten 2, 3 und 6 synthetisiert werden, da diese bis jetzt unbekannt waren. Darüber wird im folgenden kurz berichtet.

Für die Herstellung des neuen Harnstoffs der Sulfanilsäure (N,N'-Diphenylharnstoff-p,p'-disulfosäure) konnte die für

¹¹⁾ Vgl. D.R.P. 126 133 in Anm. 1.

die Herstellung des Harnstoffs der Naphthionsäure beschriebene Methode mittels Phosgen¹²⁾ mit Erfolg angewendet und von dem reinen Natriumsalz dieses Harnstoffs 34% d. Th. gewonnen werden. Bucherer erhielt von dem Natriumsalz des Harnstoffs der Naphthionsäure 41%.

Für die Gewinnung des Thioharnstoffs der Sulfanilsäure (N,N'-Diphenylthioharnstoff-p,p'-disulfosäure) war es nötig, die Synthese von Thioharnstoffen aus primären Aminen kennen zu lernen. Beim Studium des einschlägigen Schrifttums zeigte sich, daß die Synthese eines Dinaphthylthioharnstoffs das erste Mal schon im Jahre 1847 von J. Delbos bekanntgegeben wurde¹³⁾. Die Verbindung ist durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf „Naphthalidam“ (Naphthylamin) in absolut alkoholischer Lösung erhalten worden. Die gleiche Verbindung ist 10 Jahre später aus Naphthylamin und Schwefelkohlenstoff ohne Alkohol von H. Schiff hergestellt worden¹⁴⁾. Aber erst F. Berger charakterisiert diesen Dinaphthylthioharnstoff etwas näher und gibt seinen Schmelzpunkt bei 197 bis 198° (unkorr.) an¹⁵⁾. Ob es sich allerdings um den Thioharnstoff des 1-Naphthylamins oder des 2-Naphthylamins handelt, ist auch aus dieser letzten Arbeit nicht zu ersehen. Es ist dann von C. Cosiner durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einwandfreies 2-Naphthylamin in alkoholischer Lösung der kristallisierte Di-2-naphthyl-sulfoharnstoff vom Schmp. 193° hergestellt worden¹⁶⁾, während wieder etwas später F. Evers die Darstellung des kristallisierten Di-1-naphthyl-sulfoharnstoffs vom Schmp. 203° (207,5° korr.) beschreibt¹⁷⁾, die er nach dem Verfahren von Delbos vornahm, und die Angaben über Di-2-naphthyl-sulfoharnstoff dahin berichtigt, daß er für letzteren den Schmp. 198° (203° korr.) angibt, der mit dem Schmelzpunkt der Bergerschen Verbindung übereinstimmt. Zu den älteren Arbeiten in diesem Gebiet kann man auch noch jene von A. Hugershoff zählen¹⁸⁾. Danach verwandelt

¹²⁾ H. Th. Bucherer u. M. Schmidt, dies. Journ. (2) 79, 369 (1909); vgl. auch H. Th. Bucherer u. A. Uhlmann, dies. Journ. (2) 80, 201 (1909).

¹³⁾ Ann. chim. phys. (3) 21, 68 (1847); dies. Journ. (1) 42, 244 (1847).

¹⁴⁾ Dies. Journ. (1) 70, 261 u. 71, 108 (1857).

¹⁵⁾ Ber. 12, 1854 (1879).

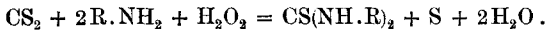
¹⁶⁾ Ber. 14, 58 (1881).

¹⁷⁾ Ber. 21, 962 (1888).

¹⁸⁾ Ber. 32, 2245 (1899).

man 1- und 2-Naphthylamin durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Alkohol quantitativ in die betreffenden Thioharnstoffe¹⁹⁾.

Da diese letzte Methode bei ihrer versuchsweisen Anwendung auf 1-Naphthylamin zu einem einwandfreien Ergebnis jedoch nicht führte, ist schließlich das Verfahren von J. von Braun herangezogen worden²⁰⁾, das in der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf ein Gemisch des aromatischen Amins (2 Mol.) und Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) besteht.



Der Verlauf dürfte jedoch komplizierter sein und findet wahrscheinlich in drei Phasen statt. Das Verfahren, dessen Angaben bezüglich der Naphthylamine sehr dürftig sind, wurde zu seiner Erprobung sowohl auf 1-Naphthylamin als auch auf 2-Naphthylamin angewendet. Wir beobachteten, daß die Umsetzung, insbesondere des 1-Naphthylamins, sehr langsam vor sich geht und eine gute Ausbeute nur dann erzielt wird, wenn das Reaktionsgemisch 2 Wochen stehen bleibt. 2-Naphthylamin scheint sich dabei etwas leichter umzusetzen und gab auch eine bessere Ausbeute. Der Schmelzpunkt des Thioharnstoffs aus 1-Naphthylamin wurde unabänderlich bei 197,5° (201,3° korr.) festgestellt; dies stimmt also weder mit den Angaben von Evers¹⁷⁾ noch mit jener von von Braun überein, die den Schmp. 203° (207,5° korr.) bzw. 203° angeben. Dagegen ist der Schmelzpunkt des Thioharnstoffs aus 2-Naphthylamin bei 198,7° (203° korr.), also gleich mit der Angabe von Evers gefunden worden.

Nunmehr konnte die Methode auf die Sulfanilsäure angewendet werden. Diese Umsetzung geht jedoch außerordentlich träge vor sich. Von dem reinsten Natriumsalz dieser Thioharnstoffsulfosäure konnten wir nach 2 Monate langer Einwirkung nur eine Ausbeute von 28% erzielen; infolge der langen Reaktionsdauer müssen Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffperoxyd nachgesetzt, also im Überschuß angewendet werden. Die freie Disulfosäure ließ sich nicht gewinnen, weil die

¹⁹⁾ Vgl. auch D.R.P. 122286 vom 6. 12. 1899, der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 6, 205 (1900—1902).

²⁰⁾ Ber. 33, 2726 (1900); 35, 817 (1902).

–CS.NH-Gruppe in noch stärkerem Maße zur Hydrolyse neigt als die –CO.NH-Gruppe. Schon mit verdünnten Mineralsäuren tritt bei gewöhnlicher Temperatur Hydrolyse ein und Sulfanilsäure scheidet sich ab. Essigsäure und Kohlensäure aber verursachen zwar keine Hydrolyse, jedoch sind sie zu schwach, um die Sulfosäure in Freiheit zu setzen.

Was die Hydrolysierbarkeit der hier dargestellten Harnstoffe (bzw. Thioharnstoffe) anbelangt, so ist es zum Vergleich bemerkenswert, daß die Harnstoffe der J-Säure und der γ -Säure²¹⁾ und die Thioharnstoffe dieser Säuren²²⁾ aus saurer Lösung ausgesalzen werden; diese sind also in saurer Lösung beständig. Auch von dem Harnstoff der Naphthionsäure geben Bucherer und Schmidt an, daß er in der Kälte beständig sei gegen verdünnte Säuren, während er in siedender, saurer Lösung Naphthionsäure abscheide.

Über die Herstellung des Harnstoffs der Naphthionsäure, die schon von Bucherer und Mitarb.¹²⁾ beschrieben wurde, lassen sich die Mitteilungen dieser Verfasser, auch hinsichtlich der Ausbeute und Eigenschaften, bestätigen. Neu hergestellt wurde das Phenylhydrazon dieses Harnstoffs. Es wird in Form seines farblosen Hydrates erhalten, das sich erst nach wochenlangem Verweilen im Exsiccator in das orangegelbe Hydrazon verwandelt; letzteres wird beim Befeuchten wieder farblos. Diese Beobachtung steht nicht im Einklang mit einer Angabe von L. Ch. Raiford u. W. T. Daddow²³⁾, nach der Diphenylharnstoff mit Phenylhydrazin nicht unter Bildung des Hydrazons, sondern unter Bildung von 1,4-Diphenylsemicarbazid und Anilin reagierte. Würde nun aus dem Harnstoff der Naphthionsäure in entsprechender Weise 1-Naphthyl-p-sulfosäure-4-phenyl-semicarbazid (11,08% Stickstoff) und nicht das Hydrazon (9,96% Stickstoff) entstanden sein, dann hätte die Stickstoffbestimmung den entsprechenden höheren Wert ergeben; die Analysen aber sprechen eindeutig für das Hydrazon.

²¹⁾ D.R.P. 116 200 vom 11. 11. 1899 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat 6, 200 (1900–1902).

²²⁾ D.R.P. 116 201 vom 6. 12. 1899 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat 6, 202 (1900–1902).

²³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1552 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, I, 1360.

Der Thioharnstoff der Naphthionsäure ließ sich weder nach dem früher erwähnten Verfahren von Hugers-hoff bzw. dem Pat. 122286¹⁹⁾ noch aus Naphthionsäure und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von wäßrigem Alkali nach einem jüngeren Verfahren²⁴⁾ gewinnen. Doch gelang uns seine Darstellung recht gut nach dem Verfahren von von Braun²⁰⁾, und es ergab ihn in einer Ausbeute von 36% nach einer Einwirkungsdauer von 4 Wochen. Die Anwendung überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und Wasserstoffperoxyds ist auch hier notwendig. Ebenso wie der Thioharnstoff der Sulfanilsäure ist auch dieser Thioharnstoff völlig unbeständig gegenüber verdünnten Mineralsäuren.

Die Herstellung des Harnstoffs der γ -Säure, der technisch keine Bedeutung mehr hat, gelang mit etwa 28%iger Ausbeute nach dem Verfahren des erwähnten Pat. 116200²¹⁾. Der Harnstoff der J-Säure stand als technisches Produkt zur Verfügung und brauchte bloß gereinigt zu werden. Beide sind in Wasser leicht löslich und lassen sich infolgedessen von den nicht umgesetzten schwerer löslichen Aminonaphtholsulfosäuren leicht trennen, wovon das technische Verfahren, ebenso wie von ihrer oben schon erwähnten Beständigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren, Gebrauch macht.

Versuchsteil

N, N'-Di-1-naphthyl-thioharnstoff²⁵⁾

(Thioharnstoff des 1-Naphthylamin)

Nach von Braun²⁰⁾ wurden 14,3 g 1-Naphthylamin²⁶⁾ (2 Mol.) in 100 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser gelöst. 4,2 g Schwefelkohlenstoff etwas mehr als 1 Mol.) und 57 ccm Wasserstoffperoxyd in 3%iger wäßriger Lösung (1 Mol.) wurden unter Schütteln in zwei Anteilen zugesetzt. Die Lösung wird zunächst gelb. Nach dem Hinzufügen des restlichen Wasserstoffperoxyds erwärmte sie sich auf etwa 22° und nach 1/2 Stunde begann ein hellgelber, krystallinischer Körper sich abzuscheiden. Die Umsetzung erfolgt aber sehr langsam. Man muß deshalb nach der Zugabe des Wasserstoffperoxyds 2 Wochen lang stehen

²⁴⁾ D.R.P. 485308 vom 7. 12. 1924 der Silesia, Verein chemischer Fabriken in Ida- und Marienhütte b. Saarau; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat 16, 447 (1931, I).

²⁵⁾ Beilstein, 4. Aufl., XII, 1242 (1929).

²⁶⁾ Verwendet wurde ein technisches Produkt, das aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert war. Blaßrosa Nadeln, Schmp. 50°.

lassen. Während dieser Zeit wurde noch einige Male etwas Schwefelkohlenstoff nachgesetzt, um den verflüchtigten zu ersetzen. Das gebildete Produkt wurde dann abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet (10 g). Die Umsetzung ist aber dann noch nicht beendet. Nun wurde 3 Tage im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und der Rückstand, der sehr hell geworden ist, an der Luft getrocknet. 8,3 g vom Schmp. 192—193°. Schmilzt gelb. Die mit Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreite Substanz war teilweise löslich in kochendem Eisessig. Aus der Lösung krystallisierte beim Abkühlen der Thioharnstoff in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 197°. Das Rohprodukt wurde auch umkrystallisiert aus Toluol, Xylol, Dichlorbenzol und Nitrobenzol. Die erhaltenen umkrystallisierten Produkte erwiesen sich bei mikroskopischer Untersuchung gleich: einheitliche, feine, glänzende, weiße Nadeln. Nitrobenzol ist am günstigsten; die so erhaltenen Krystalle waren schwach gelblich und schmolzen bei 196°. Nach nochmaliger Umkrystallisation waren sie glänzend weiß und besaßen den unabänderlichen Schmp. 197,5° (201,3° korr.). Die Analysensubstanz wurde in einem kleinen Kälbehen im Vakuum auf 170—180° erhitzt, um die letzten Reste Lösungsmittel zu entfernen.

0,1656, 0,1623 g Subst.: 0,1162, 0,1145 g BaSO₄.

C₂₁H₁₆N₂S Ber. S 9,77 Gef. S 9,64, 9,69

N,N'-Di-2-naphthyl-thioharnstoff²⁷⁾

(Thioharnstoff des 2-Naphthylamin)

14,3 g 2-Naphthylamin²⁸⁾ (2 Mol.) wurden gelöst in 150 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser. 4,2 g Schwefelkohlenstoff (etwas mehr als 1 Mol.) und 57 ccm Wasserstoffperoxyd in 3%iger wäßriger Lösung (1 Mol.) wurden unter Schütteln in zwei Anteilen zugesetzt. Es begann sich bald eine feste Substanz abzuscheiden, und nach 2 Wochen war das Ganze zu einer schmutzigweißen, gallertigen Masse erstarrt. Diese wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 15 g des rötlichweißen Rohproduktes. 3 Tage mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, weißer Rückstand an der Luft getrocknet (11,5 g), Schmp. 196°. In Toluol und Xylol unlöslich. In heißem Nitrobenzol vollständig löslich. Daraus krystallisierte der Thioharnstoff in feinen, farblosen, glänzenden Blättchen. Unabänderlicher Schmp. 198,3—198,7° (202,5—203° korr.). Unter dem Mikroskop kleine, silberglänzende Blättchen von verschiedener Form. Die Analysensubstanz wieder durch Erhitzen im Vakuum von den letzten Resten des Lösungsmittels befreit.

0,1612, 0,1618 g Subst.: 0,1164, 0,1162 g BaSO₄.

C₂₁H₁₆N₂S Ber. S 9,77 Gef. S 9,92, 9,86

²⁷⁾ Beilstein, 4. Aufl., XII, 1295 (1929).

²⁸⁾ Verwendet wurde ein technisches Produkt der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. vom Schmp. 111°.

N, N'-Di-[4-sulfo-phenyl-(1)]-harnstoff
(Oxoharnstoff der Sulfanilsäure, Natriumsalz)

In Anlehnung an die Methoden von Bucherer¹²⁾ wurden 34,6 g Sulfanilsäure²⁹⁾ (1 Mol.) und 55 g calc. Soda (2,5 Mol.) in 300 ccm Wasser gelöst und langsam Phosgen³⁰⁾ eingeleitet. Nach 3 Stunden wurde das noch in der Apparatur befindliche Phosgen durch Nachsaugen durch zwei nachgeschaltete Flaschen mit Natriumhydroxydlösung entfernt. Dann wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, sobald eine feste Ausscheidung begann, abgekühlt und der Bodenkörper abgenutscht. Nach kurzem Waschen mit verdünntem Alkohol und Trocknen erhielt man 16 g eines gelbweißen, chloridhaltigen Rohproduktes. Aus der Mutterlauge wurden derart weitere 11 g des gleichartigen Rohproduktes erhalten. Die beiden Produkte wurden vereinigt und in Wasser gelöst. Nach Versetzen einer konz. wäßrigen Lösung mit dem gleichen Volumen Methylalkohol schieden sich über Nacht Drusen von weißen, nadelförmigen Krystallen ab, die im Exsiccator über Chlorcalcium zu einem weißen Pulver verwitterten. Die Umfällung wurde wiederholt. Das so erhaltene reinweiße Pulver (14 g = 34 % d. Th.) war vollkommen chloridfrei. Nach dem Trocknen bei 100—105° wurde die Substanz analysiert.

0,1809, 0,1814 g Subst.: 0,2020, 0,2024 g BaSO₄. — 0,2000, 0,2000 g Subst.: 12,4 (23°, 760 mm), 12,2 (23°, 759 mm) ccm N. — 0,3929 g Subst.: 0,1329 g Na₂SO₄.

$C_{13}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$	Ber. S 15,41 Gef. „ 15,34, 15,32	N 6,73 „ 6,99, 6,87	Na 11,05 „ 10,95
-----------------------------	-------------------------------------	------------------------	---------------------

Die freie Harnstoffsulfosäure ist sehr leicht löslich in Wasser, während dies für die Sulfanilsäure bekanntlich nicht

²⁹⁾ Sulfanilsäure, Naphthionsäure, 1,5-Naphthylaminsulfosäure, 1,8-Naphthylaminsulfosäure, 1, 2, 4 - Aminonaphtholsulfosäure und 2, 8, 6 - Aminonaphtholsulfosäure wurden in liebenswürdiger Weise vom Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig zur Verfügung gestellt, wofür der beste Dank ausgesprochen wird. — Die Sulfanilsäure wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und bei 115° entwässert. Das krystallisierte Natriumsalz wurde in üblicher Weise aus der reinen Säure gewonnen.

³⁰⁾ Das verwendete Phosgen in einer handlichen Stahlflasche mit Reduzierventil stellte die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Frankfurt a. M. freundlicherweise zur Verfügung, wofür an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen wird.

gilt. Dagegen sind die Natriumsalze beider Säuren in Wasser gleich leicht löslich.

N, N'-Di-[4-sulfo-phenyl-(1)]-thioharnstoff

(Thioharnstoff der Sulfanilsäure, Natriumsalz)

In einem Vorversuch wurde erkannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine unverhältnismäßig kleine ist. So wurde bei einer Reaktionsdauer von 3 Wochen eine Ausbeute von nur ungefähr 20% d. Th. erhalten. Der Hauptversuch wurde deshalb 2 Monate der Reaktion überlassen. Dabei war es notwendig, die Alkoholkonzentration so zu wählen, daß das angewandte sulfanilsaure Natrium vollständig in Lösung war.

46,2 g sulfanilsaures Natrium²⁹⁾ (2 Mol.), gelöst in 200 ccm Wasser und 400 ccm Alkohol, wurden mit 8,4 g Schwefelkohlenstoff (etwas mehr als 1 Mol.) versetzt und 114 ccm Wasserstoffperoxyd in 3%iger wäßriger Lösung (1 Mol.) unter Schütteln zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde gelb und bald milchig trüb. Nach 4 Wochen wurde vom Schwefel (3,4 g) abfiltriert. Darauf versetzte man die Lösung noch einmal mit 8,4 g Schwefelkohlenstoff und 114 ccm 3%iger Wasserstoffperoxydlösung. Nach weiteren 4 Wochen hatten sich abermals 1,2 g Schwefel abgeschieden, den man abfiltrierte. Der Alkohol des Filtrats wurde abdestilliert. Die rotbraune eingeeengte Lösung, die einen unangenehmen Geruch nach organischen Schwefelverbindungen besaß, wurde heiß mit Tierkohle behandelt, filtriert und zur Trockne eingedampft.

Dieser Rückstand enthält noch immer eine beträchtliche Menge von sulfanilsaurem Natrium neben dem Natriumsalz des Thioharnstoffs der Sulfanilsäure. Er wird aus seiner wäßrigen Lösung zweimal mit Methylalkohol umgefällt. Man erhielt so 12,1 g (= 28% d. Th.) des reinweißen, pulverigen, analysenreinen Natriumsalzes. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei dem Oxoharnstoff.

0,2010, 0,1546 g Subst.: 0,3234, 0,2494 g BaSO₄. — 0,2004, 0,3024 g Subst.: 0,0671, 0,1012 g Na₂SO₄.

C ₁₃ H ₁₀ O ₆ N ₂ S ₃ Na ₂	Ber. S 22,25	Na 10,64
	Gef. „ 22,10, 22,16	„ 10,84, 10,83

Aus dem Natriumsalz ließ sich die freie Sulfosäure des Thioharnstoffs nicht gewinnen. Salzsäure führte unter vollständiger Hydrolyse zu Sulfanilsäure. Essigsäure dagegen erwies sich als zu schwach, das Natriumsalz wurde von ihr

nicht verändert. Ein dritter Versuch, zur freien Säure zu gelangen, wurde über das Calciumsalz unternommen. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes wurde mit Calciumchlorid in konz., wäßriger Lösung versetzt. Beim Einengen schied sich das gelblich-weiße Calciumsalz ab.

0,1913, 0,1870 g Subst.: 0,0635, 0,0602 g CaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_3\text{Ca}$ Ber. Ca 9,38 Gef. Ca 9,77, 9,47

Das Calciumsalz wurde in Wasser gelöst und Kohlensäure eingeleitet. Es war aber nicht möglich, weder in der Kälte noch in der Wärme, das Calcium als Carbonat abzuscheiden.

N,N'-Di-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-harnstoff³¹⁾

(Oxoharnstoff der Naphthionsäure, Natriumsalz)

Die Darstellung aus Naphthionsäure²⁹⁾, die durch Umkrystallisation gereinigt war, erfolgte in der gleichen Weise, wie dies von Bucherer und Schmidt geschildert wird¹²⁾. Auch die angewandten Mengen waren die gleichen. 25 g Rohprodukt sind erhalten worden. Zur Reinigung wurde das Natriumsalz der Harnstoffsulfosäure zunächst aus wäßriger Lösung mit Alkohol umgefällt und dann aus Wasser umkrystallisierte. Dies ergab 10 g (= 39% d. Th.) eines reinen, weißen, krystallinischen Pulvers.

0,1708, 0,1711 g Subst.: 0,1519, 0,1533 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$ Ber. S 12,42 Gef. S 12,22, 12,31

Die freie Harnstoffsulfosäure ist sehr leicht löslich in Wasser, ihr Natriumsalz ist etwas schwerer löslich. Bei der Naphthionsäure liegen die Verhältnisse bekanntlich gerade umgekehrt. Verdünnte Essigsäure hydrolysiert den Harnstoff erst beim längeren Stehen unter Rückbildung von Naphthionsäure, Salzsäure dagegen hydrolysiert ihn leicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Phenylhydrazon. 1 g Harnstoff in konz. wäßriger Lösung wurde mit der theoretischen Menge salzsaurem Phenylhydrazin versetzt (0,3 g). Der sich bildende weiße Niederschlag wurde gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet (1 g).

0,2009, 0,2010 g Subst.: 17,2, 17,3 (20°, 761,5 mm) ccm N.

Hydrazon $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$ Ber. N 9,96

Hydrazonhydrat $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2$ „ „ 9,65 Gef. N 9,76, 9,81

Es handelt sich also um das Hydrat des Hydrazons. Nach einigen Wochen war die ursprünglich weiße Substanz im

³¹⁾ Beilstein, 4. Aufl., XIV, 743 (1931).

Exsiccator über Chlorcalcium orangegelb geworden. Es war anzunehmen, daß das Hydrazonhydrat in das entsprechende Hydrazon übergegangen war. Diese Annahme fand ihre Bestätigung in dem Umstand, daß eine Probe beim Anfeuchten mit Wasser wieder entfärbt wurde. Auch das Ergebnis der Analyse der farbigen Verbindung spricht dafür.

0,2018, 0,1658 g Subst.: 18,3 (22°, 752 mm), 14,9 (22°, 754 mm) ccm N.
 $C_{27}H_{22}O_6N_4S_2$ Ber. N 9,96 Gef. N 10,11, 10,05

N,N'-Di-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-thioharnstoff
 (Thioharnstoff der Naphthionsäure, Natriumsalz)

Bei kurzer Reaktionsdauer, 2–3 Tage, und Erwärmen auf dem Wasserbad wurde keine Umsetzung erhalten. Wesentlich war es auch hier wieder die Einwirkungsdauer zu verlängern und Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffperoxydlösung von Zeit zu Zeit nachzusetzen, die Lösung alkalisch und vor allem möglichst konz. alkoholisch zu halten. Dabei gelang es, neben der krystallisierten Abscheidung von Schwefel, auch den Thioharnstoff in krystallisierter Form und von ziemlicher Reinheit zu erhalten.

31,7 g krystallisiertes Naphthionat²⁹⁾ (1 Mol.), gelöst in 40 ccm Wasser und 400 ccm Alkohol, wurden versetzt mit 7,6 g Schwefelkohlenstoff (1 Mol., also doppelt soviel als theoretisch notwendig) und 57 ccm 3%iger wäßriger Wasserstoffperoxydlösung (0,5 Mol.). Man läßt 4 Wochen stehen und schüttelt täglich einigemal auf. Dann wurde abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und getrocknet (20 g); nun wurde der Rückstand mit heißem Wasser übergossen. Der Schwefel bleibt zurück. Die filtrierte wäßrige Lösung versetzte man dann mit dem gleichen Volumen Aceton. Der Thioharnstoff schied sich langsam in feinen, weißen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge krystallisierte nach Abdestillieren des Acetons und Einengen, auf neuerlichen Acetonzusatz, eine weitere Menge von dem gleichen Reinheitsgrad aus. Gesamtausbeute an analysenreinem Thioharnstoff 9,6 g (= 36% d. Th.).

0,1527, 0,1650 g Subst.: 0,1999, 0,2160 g BaSO₄. — 0,3006, 0,3021 g Subst.: 0,0762, 0,0778 g Na₂SO₄.

$C_{21}H_{14}O_6N_2S_2Na_2$ Ber. S 18,07 Na 8,64
 Gef. „ 17,97, 18,02 „ 8,21, 8,33

Bezüglich der Löslichkeit und Beständigkeit gegen die Einwirkung von Säuren gilt das gleiche wie vom Thioharnstoff

der Sulfanilsäure; also sehr gute Wasserlöslichkeit und absolute Unbeständigkeit gegenüber verdünnten Mineralsäuren.

N,N'-Di-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-Harnstoff³²⁾

(Oxoharnstoff der γ -Säure, Natriumsalz)

Nach dem Verfahren²¹⁾ des Pat. 116200 wurden 23,9 g γ -Säure²⁹⁾ in 200 ccm Wasser unter Zugabe von 24 g calc. Soda gelöst und unter stetigem Rühren bei Zimmertemperatur 6 Stunden Phosgen in schwachem Strom eingeleitet. Hierbei mußte gekühlt werden. Nach Entfernung des noch in der Apparatur befindlichen Phosgens wurde mit Salzsäure angesäuert. Dabei schied sich die nicht umgesetzte Aminonaphtholsulfosäure aus, während die viel leichter lösliche Harnstoffsulfosäure in Lösung blieb. Das Filtrat wurde dann mit Kochsalz ausgesalzen, wobei sie sich in kolloider, äußerst schwer filtrierbarer Form ausschied. Sie enthält noch Kochsalz. Zur Reinigung wurde der getrocknete Filtrückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, mit der theoretischen Menge Ätznatron versetzt, und das beim Abkühlen sich abscheidende, etwas schwerer lösliche Natriumsalz abfiltriert und getrocknet - 7 g (= 27,8% d. Th.). Das Natriumsalz der Harnstoffsulfosäure ist ein violettgraues Pulver. Es war fast frei von Kochsalz (mit Silbernitrat opaleszierend). Die späteren Abscheidungen waren etwas dunkler und enthielten mehr Kochsalz; sie wurden vernachlässigt.

0,1825, 0,1851 g Subst.: 0,1497, 0,1528 g BaSO₄.

C₂₁H₁₄O₉N₂S₂Na₂ Ber. S 11,70 Gef. S 11,27, 11,34

Der Harnstoff der γ -Säure, wie auch jener der J-Säure, ist leichter löslich in Wasser als das Natriumsalz. Gegenüber verdünnten Mineralsäuren sind sie jedoch in der Kälte widerstandsfähiger als die früher beschriebenen Thioharnstoffe.

N,N'-Di-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff³³⁾

(Oxoharnstoff der J-Säure, Natriumsalz)

Das bräunliche Rohprodukt³⁴⁾ enthielt Kochsalz und ließ sich weder aus Wasser umkrystallisieren noch mit Alkohol umfällen. Deshalb wurden 20 g Harnstoff mit 50 ccm Wasser in der Reibschale gut verrieben und der Brei zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen durch ein feines Sieb gerührt. Nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde scharf abgesaugt, mit 50%igem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der so behandelte Harnstoff war praktisch chloridfrei. Aus 20 g Rohprodukt wurden auf diese Weise 14 g (= 70%) Ausbeute erhalten.

³²⁾ Beilstein, 4. Aufl., XIV, 831 (1931).

³³⁾ Beilstein, 4. Aufl., XIV, 826 (1931).

³⁴⁾ Der Harnstoff der J-Säure wurde in liebenswürdiger Weise von der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Hauptlaboratorium), Ludwigshafen a. Rh., zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen sei.

0,2035, 0,2046 g Subst.: 0,1772, 0,1772 g BaSO₄. — 0,3317, 0,3132 g Subst.: 0,0819, 0,0781 g Na₂SO₄.

C ₂₁ H ₁₄ O ₉ N ₂ S ₂ Na ₂	Ber. S 11,70	Na 8,39
	Gef. „ 11,96, 11,89	„ 7,99, 8,07

Aufnahmeversuche

Angewandte Cellulose und ihre Reinigung

Als Substrat wurde umgefällte Cellulose [Viscosekunstseide³⁵⁾] verwendet. Diese wurde anfangs nach den Angaben von W. Lüdke³⁶⁾ gereinigt. Das Verfahren ist aber sehr langwierig. Es zeigte sich, daß die Kunstseide ebensogut auch mit Wasser allein gereinigt werden kann: Nach 10-tägigem Einlegen in destilliertes Wasser, das täglich 3—4-mal gewechselt wurde, und öfterem Umziehen, besaß solche Kunstseide die gleichen Kennzahlen wie die nach Lüdke gereinigte. Das zuletzt zum Reinigen verwendete destillierte Wasser ergab nach dem Eindampfen keinen wägbaren Rückstand mehr.

	Asche	Kupferzahl
Viscosekunstseide	0,102 %	0,790
Viscosekunstseide mit Wasser gereinigt	0,074 %	0,727
Viscosekunstseide nach Lüdke gereinigt	0,073 %	0,725

Für die Bestimmung des Aschengehaltes³⁷⁾ und der Kupferzahl³⁸⁾ sei auf das einschlägige Schrifttum verwiesen.

Angewandte Substanzen

Sulfanilsaures Natrium³⁹⁾. Feine, silberglänzende Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser. Ber. S 13,85, gef. S 13,70.

Harnstoff der Sulfanilsäure, Natriumsalz. Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 46).

Thioharnstoff der Sulfanilsäure, Natriumsalz. Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 47).

Naphthionsaures Natrium³⁹⁾. Technisches Naphthionat wurde aus heißem Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert. Kleine, weiße, körnige Krystalle mit 4 Mol. Krystallwasser. Ber. S 10,09, gef. S 9,97.

Harnstoff der Naphthionsäure, Natriumsalz³¹⁾. Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 48).

Thioharnstoff der Naphthionsäure, Natriumsalz. Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 49).

³⁵⁾ Viscosekunstseide Ia 150, Schußdrehung, bleicht im Strang, wurde in lebenswürdiger Weise von der Böhmisches Glanzstoff-fabrik, System Elberfeld, Lobositz, a. E. zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle der ergebenste Dank zum Ausdruck gebracht sei.

³⁶⁾ Kolloid-Ztschr. 47, 342 (1929).

³⁷⁾ C. G. Schwalbe, Chemie der Cellulose, Berlin 1918, S. 624.

³⁸⁾ T. Dokkum, Leipz. Monatsschr. Textilind. 40, 212 (1925).

³⁹⁾ Beilstein, 4. Aufl., XIV, 741 (1931).

Natriumsalz der J-Säure⁴⁰). Technische 2,5,7-Aminonaphthol-sulfosäure wurde aus heißem Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert. Feine weiße Nadeln. Ber. S 13,39, gef. S 13,25. Die Säure wurde in der theoretischen Menge Natronlauge gelöst.

Harnstoff der J-Säure, Natriumsalz³³). Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 50).

Natriumsalz der γ -Säure⁴¹). Technische 2,8,6-Aminonaphthol-sulfosäure wurde aus heißem Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert. Feine, grauweiße Nadeln. Ber. S 13,39, gef. S 13,21. Die Säure wurde in der theoretischen Menge Natronlauge gelöst.

Harnstoff der γ -Säure, Natriumsalz³²). Wie im präparativen Teil beschrieben (S. 50).

Arbeitsmethodik

Als Lösungsmittel für die angewandten Natriumsalze der Sulfosäuren und ihrer Harnstoffe bzw. Thioharnstoffe diente ausgekochtes destilliertes Wasser. Die Löslichkeiten aller dieser Verbindungen waren hinreichend, so daß sich bei der Herstellung der Lösungen keine Schwierigkeiten ergaben. Es wurden Konzentrationen von 0,5—15 Millimol in 100 cem, das entspricht 0,2—5% igen Lösungen, verwendet. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur ausgeführt und die Versuchsdauer aus praktischen Gründen mit 18 Stunden festgesetzt, obwohl die Gleichgewichte schon nach 4—6 Stunden erreicht waren.

Das Substrat wurde in Strängchen von etwa 2,5 g oder 5 g in lufttrocknem Zustande angewendet.

Zur Bestimmung der Anfangs- und Endkonzentrationen der Lösungen eignete sich nur die Wägung ihres Trockenrückstandes; dabei mußte darauf geachtet werden, die Trocknungs- und Kühlzeit immer peinlichst genau einzuhalten, um die unvermeidlichen Wägefehler weitgehend auszugleichen. Außerdem wurde neben jeder Versuchsreihe eine zweite ohne Substrat angesetzt (Blindversuch) und unter den gleichen Bedingungen zu gleicher Zeit aufgearbeitet. Jede Versuchsreihe wurde 2-mal durchgeführt und für die Tabellen die Mittelwerte der Ergebnisse herangezogen. Alle Versuchsreihen wurden in braunen Flaschen von 200 cem Inhalt mit eingeschliflenen Stöpseln ausgeführt. Von großer Wichtigkeit ist ihre sorgfältige Reinigung und Trocknung vor jedem Versuch. Diese erfolgte durch Ausspülen mit Bichromat-Schwefelsäure, destilliertem Wasser und Alkohol und nachherigem Trocknen bei 110—120°. In die trocknen Flaschen bringt man zunächst die lufttrockne, gewogene Kunstseide und hierauf die abgemessene Lösung. Die Flaschen werden öfter umgeschüttelt. Vor Entnahme der Flotte zur Konzentrationsbestimmung muß das an den Wandungen niedergeschlagene Wasser durch Umschütteln vollständig heruntergespült werden, und dann erst wird ein aliquoter Teil aus Versuch und Blindversuch in die nach Versuchsbedingungen vorbehandelten Glasschalen abpipettiert.

⁴⁰) Beilstein, 4. Aufl., XIV, 823 (1931).

⁴¹) Beilstein, 4. Aufl., XIV, 829 (1931).