

Über Naphtalintetrasulfosäure.

Von C. Senhofer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1882.)

In diesen Berichten (Bd. LXXII, Abth. II, October-Heft 1875) wurde gezeigt, dass durch die Einwirkung von Vitriolöl und Phosphorsäure-Anhydrid auf Naphtalin eine Naphtalintetrasulfosäure sich bilde. Schon damals wurde die Frage offen gelassen, ob bei dem eingeschlagenen Verfahren jene Säure als das einzige Sulfrungsproduct auftrete, oder nicht. Das Verhalten des Barytsalzes bei seiner Ausscheidung aus wässriger Lösung liess, da die früher versuchte mechanische Trennung kaum auf Vollständigkeit Anspruch machen konnte, beide Annahmen zu.

In Fortsetzung der Versuche war mein Streben dahin gerichtet, theils die Naphtalintetrasulfosäure, Salze derselben, sowie ihr chemisches Verhalten näher kennen zu lernen, theils zu untersuchen, obneben der genannten Säure noch andere Sulfrungsproducte des Naphtalins entstanden seien.

Im Nachfolgenden gebe ich meine Erfahrungen, soweit selbe zu einem Ergebnisse geführt haben.

Weder das rohe Barytsalz, noch das entsprechende Kupfer- und Kalisalz, deren Darstellung unten angegeben ist, lassen bei der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel und Reagentien die Anwesenheit mehrerer Verbindungen erkennen. Löst man aber das rohe Kupfersalz in heissem Wasser, und sorgt dafür, dass die Ausscheidung bei sehr allmählichem Sinken der Temperatur langsam erfolgt, so scheiden sich massive Prismen aus, die fast rein blau erscheinen, während die Mutterlaugen eine schön grüne Farbe besitzen. Durch vorsichtiges Einengen der letzteren können noch mehrere blaue Krystallisationen erhalten werden, welche durch Umkrystallisiren zu reinigen sind.

Erst wenn die Mutterlangen dickflüssig werden, zeigen sich nach dem vollständigen Erkalten die blauen Ausscheidungen eingebettet in eine weiche krystallinische Masse, welche schön grün ist. So lange die blauen Krystalle dabei vorwalten, können sie durch Nachwaschen mit lauwarmem Wasser und nachträglich durch Umkrystallisiren vollständig gereinigt werden. Später aber löst sich in Wasser die ganze Masse gleichmässig, obwohl man in derselben leicht mit freiem Auge zweierlei Formen von Krystallen, starke Prismen, welche dem blauen, und feine Nadeln, welche dem grünen Kupfersalze entsprechen, erkennen kann.

Ganz ähnlich war der Erfolg als das Barytsalz zur Trennung zu benützen versucht wurde. Wieder erhielt man unschwer das Barytsalz jener Säure, welche ein blaues Kupfersalz gibt, rein. Das zweite Barytsalz blieb stets durchsetzt von Krystallen des ersteren. Die analogen Versuche mit dem Kalisalz gaben ein noch weniger günstiges Resultat.

Es gelang also auch durch Krystallisation die Trennung der vorliegenden Verbindungen nur insoferne, als nur eine Verbindung rein erhalten werden konnte, während die zweite vorhandene nicht analysenrein zu gewinnen war.

Ich muss mich daher darauf beschränken, nur über die eine der angedeuteten Verbindungen Näheres mitzuthemen, und zwar in der Reihenfolge, die dem natürlichen Gange der Untersuchung entsprach.

Verfährt man bei der Darstellung des Barytsalzes wie es in der oben citirten Abhandlung angegeben und überlässt das Filtrat anstatt einzudampfen dem langsamen Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur oder höchstens bei 30—35°, so scheiden sich starke, schief abgestutzte Prismen aus, welche nicht selten eine Länge von 3—4 Ctm. erreichen, aber stets gelb bis braun gefärbt erscheinen. Vollkommen farblos werden dieselben Krystalle erhalten, wenn man die Verbindung aus freier Säure, welche durch Schwefelwasserstoff aus dem Blei- oder Kupfersalze abgeschieden worden war, durch Kochen mit kohlen-saurem Baryt darstellt.

Die bei 200° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel eines naphthalintetrasulfosauren Baryts hinlänglich nahe kommen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4S_4O_{12}Ba_2$
C.....	16·74	16·71
H.....	0·86	0·56
S.....	17·61	17·83
Ba.....	37·85	38·16

Der Krystallwassergehalt der Verbindung ist ein sehr wechselnder und wahrscheinlich abhängig von der Temperatur, bei der die Ausscheidung erfolgte. So verlor die lufttrockene Substanz aus verschiedenen Krystallisationen bei 200° getrocknet 15·07, 19·94, 24·54 und 27·14 Procente Krystallwasser. Obiger Formel des naphtalintetrasulfosauren Baryts mit 7, 10, 13 und 15 Molekülen Wasser entsprechen 14·93; 20·05; 24·58 und 27·33 Procent.

Dieser verschiedene Krystallwassergehalt bedingt auch ein verschiedenes Verhalten der Krystallisationen an der Luft; die meisten derselben verwittern sehr rasch durch und durch, andere bleiben unverändert, während wieder andere nur theilweise verwittern.

In einzelnen, opak gewordenen Krystallen wurden im Innern Hohlräume wahrgenommen.

In heissem Wasser werden die lufttrockenen Krystalle, sofern sie sich nicht lösen, rasch opak und lösen sich dann auch in neuen Wassermengen viel schwerer.

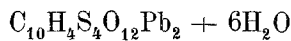
Ihre wässerige Lösung fällt weder mit neutralem noch mit basisch-essigsaurem Blei, und gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Bleisalz. Dieses wurde dargestellt, indem die Lösung des Barytsalzes in Wasser durch einen Überschuss verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der sauren Flüssigkeit hierauf unter Kochen so lange kohlen-saures Bleioxyd zugesetzt wurde, als noch eine Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen war. Aus dem eingengten Filtrate scheidet sich eine sehr leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse aus.

Bei 150° getrocknet, gab die Verbindung bei der Analyse:

	Gefunden	$C_{10}H_4S_4O_{12}Pb_2$
C	13·88	13·99
H	0·61	0·47
Pb	48·01	48·25

Die lufttrockene Substanz entspricht der Formel

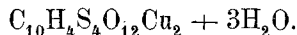


bei 150° getrocknet, verlor sie:

	Gefunden	Berechnet
$5H_2O$	9·68	9·49

Zersetzt man das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung und sättigt hierauf mit kohlensaurem Kupferoxyd ab, so scheidet sich das Kupfersalz nach längerem Stehen in sehr gut ausgebildeten starken Prismen aus, welche eine rein blaue Farbe besitzen, und leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Bei 150° getrocknet, hält das Salz noch 3 Moleküle Krystallwasser zurück und entspricht so der Formel



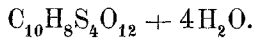
	Gefunden	Berechnet
C	19·34	19·21
H	1·97	1·60
Cu	20·41	20·29

Bei 100° und 150° getrocknet, hatte die lufttrockene Substanz 17·35 und 20·49 Procent Krystallwasser verloren. Aus der Formel $C_{10}H_4O_{12}Cu_2 + 12H_2O$ berechnen sich für den Verlust von $7\frac{1}{2}$ und 9 Molekülen Wasser 17·16 und 20·59 Procent.

Durch die Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff wurde die freie Naphtalintetrasulfosäure erhalten.

Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich im Vacuum über Chlorecalcium in starken Prismen aus, welche sehr leicht löslich sind. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade erstarrt die Säure gleichfalls schön krystallinisch beim Erkalten.

Bei 100° getrocknet, entspricht die Verbindung der Formel



	Gefunden	Berechnet
C	22·94	23·08
H	3·04	3·08

Die bei 100° getrocknete Substanz verlor bei 150° 8·51 Procent Krystallwasser, aus obiger Formel berechnen sich für $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 8·65 Procente.

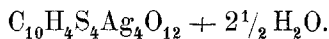
So getrocknet, gab sie bei der Analyse:

	Gefunden	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_4\text{O}_{12} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
C	25·07	25·26
H	2·40	2·32
S	26·78	26·95

In Äther ist die Säure unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, und aus alkoholischer Lösung kann sie durch Äther ausgefällt werden. Selbst beim Erhitzen der Verbindung auf 170° konnte keine Zersetzung wahrgenommen werden; steigert man aber die Temperatur höher, so zeigt sich Gasentwicklung und der Rückstand enthält Schwefelsäure.

Das Silbersalz, dargestellt durch Neutralisation der freien Säure mit kohlenensaurem Silberoxyd, ist in Wasser leicht löslich, und scheidet sich daraus im Vacuum in feinen Nadeln aus, welche häufig zu dichten Warzen vereinigt erscheinen.

Bei 100° verlor die Verbindung nichts an Gewicht, und entsprach der Formel



	Gefunden	Berechnet
C	12·88	13·03
H	1·23	0·98
Ag	46·72	46·91

Gegen directes Sonnenlicht ist das Salz wenig empfindlich.

Das Kalisalz, erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kali, scheidet sich beim Einengen im Vacuum in zu Büscheln vereinigten feinen Nadeln aus, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Die Verbindung gab bei 200° getrocknet und analysirt:

	Gefunden	$C_{10}H_4S_4K_4O_{12}$
C	20·12	20·00
H	0·98	0·67
K	25·97	26·00
S	21·02	21·33

Die lufttrockene Substanz verwittert nicht, und verliert bei 200° getrocknet 2 Moleküle Krystallwasser.

	Gefunden	$C_{10}H_4S_4K_4O_{12} + 2H_2O$
$2H_2O$	5·74	5·82

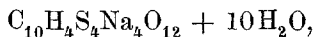
Bei 100° war ihr Gewicht gleich geblieben.

Das Natronsalz, dargestellt wie das Kalisalz, krystallisirt in wohl ausgebildeten vierseitigen Prismen, welche schief abgestutzt erscheinen und an der Luft sehr rasch verwittern.

Bei 100° getrocknet, gab es bei der Analyse:

	Gefunden	$C_{10}H_4S_4Na_4O_{12} + 2H_2O$
C	20·80	20·98
H	1·63	1·40
Na	16·05	16·08

Die lufttrockene Verbindung entspricht der Formel



bei 100° getrocknet, verlor sie an Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
8 H ₂ O.....	20·01	20·11

Es wurde versucht, die besprochene Säure durch schmelzendes Kali- und Natronhydrat, durch Destillation mit Cyankalium, sowie durch Erhitzen mit Salpetersäure in Derivate überzuführen, jedoch stets mit ungünstigem Erfolge. Gegen Salpetersäure zeigt sich die Naphtalintetrasulfosäure als sehr widerstandsfähig; bei der Behandlung mit schmelzenden Alkalien und Cyankalium erhält man eine so geringe Ausbeute an in Äther löslichen Producten, dass die weitere Untersuchung aufgegeben werden musste.
