Die zweite Säure hat Goslich bei Behandlung des parabromsulfofenzolsauren Silbers mit Brom erhalten, worüber in der folgenden Abhandlung berichtet wird. Wenn aber Parabromsulfofenzolsäure und Metabromsulfofenzolsäure bei Ueberführung in die Dibromsäure dieselbe Säure liefern, so kann diese nur die angenommene Structur besitzen. Endlich entsteht dieselbe Säure auch, wenn die von Goslich *) untersuchte Amidobromsulfofenzolsäure :

diazotirt und dann mit Bromwasserstoffsäure zersetzt wird.

Ueber eine neue Dibromsulfofenzolsäure;

von Dr. C. Goslich.

Bei einer Untersuchung der Parabromsulfofenzolsäure **) hatte ich gefunden, daß sie durch Behandlung mit Salpetersäure in eine Nitrosäure von der Structur :

übergeführt wird. Ob nun bei Bromirung der Parabromsulfofenzolsäure das Brom auch die Stelle 3 besetzen würde, war

*) Diese Annalen 180, 100.

**) Dasselbst 180, 93.

wohl mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, doch kennen wir die Gesetze, welche den substituierenden Elementen oder Radicalen beim Eintritt in den Benzolkern ihren Platz anweisen, keineswegs schon so genau, daß eine experimentelle Prüfung überflüssig wäre. Außerdem wünschte ich auch die Eigenschaften der entstehenden Dibromsulfosäure, einerlei ob sie die vermuthete Zusammensetzung besäße oder nicht, genau kennen zu lernen, weil nur eine Kenntniss aller Glieder dieser Gruppe die Auffindung von Regelmäßigkeiten ermöglicht. Diese Ueberlegungen veranlaßten mich, die Einwirkung von Brom auf parabromsulfobenzolsaures Silber zu studiren.

Die aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellte Parabromsulfobenzolsäure wurde mit kohlsaurem Silber neutralisirt und das in viel Wasser gelöste Salz so lange unter Umschütteln mit Brom versetzt, bis alles Silber ausgefällt war; das Bromsilber setzte sich beim Eintreten dieses Punktes rasch ab. Die vom Bromsilber filtrirte Säure wurde darauf eingedampft, um überschüssiges Brom zu entfernen, wobei sich neben etwas Bromsilber noch sehr geringe Mengen eines gelben, aus Aether in Warzen krystallisirenden Körpers absetzten und endlich nach der Neutralisation mit kohlsaurem Baryum zur Krystallisation verdampft. Zuerst schoß reines dibromsulfobenzolsaures Baryum an, während in der Mutterlauge noch eine reichliche Menge unverändertes parabromsulfobenzolsaures Baryum enthalten war. Das aus letzterem Salz dargestellte Chlorür schmolz bei 75° und lieferte bei der Analyse genau zum Parabromsulfobenzolchlorür passende Zahlen.

Säure hat Limpricht aus dem metabromsulfobenzolsauren

Silber mit Brom erhalten, weshalb nur diese Structur möglich ist.

Die Säure wurde aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschieden und krystallisirte beim Stehen der eingedampften Lösung über Schwefelsäure in feinen weissen verfilzten Nadeln. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 57 bis 58°, die bei 120° entwässerte ist so hygroskopisch, dass eine genaue Schmelzpunktsbestimmung nicht möglich ist.

0,860 Grm. Säure über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 120°
0,1368 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	14,6	15,8.

Dibromsulfobenzolsaures Kalium, $C_6H_3\left\{\begin{smallmatrix} Br_2 \\ SO_3K \end{smallmatrix}\right.$ (wasserfrei). — Weisse undeutliche Krystalle, welche in Wasser äusserst leicht, in Weingeist schwerer löslich sind und aus diesem ohne Krystallwasser anschiefen.

1,278 Grm. bei 180° getrocknet lieferten 0,8094 SO₃K₂.

	Berechnet	Gefunden
Kalium	11,0	10,9.

Dibromsulfobenzolsaures Ammonium, $C_6H_3\left\{\begin{smallmatrix} Br_2 \\ SO_3NH_4 \end{smallmatrix}\right.$ (wasserfrei). — Weisses, in verfilzten Nadeln krystallisirendes, sehr leicht lösliches Salz.

Dibromsulfobenzolsaures Baryum, $(C_6H_3\left\{\begin{smallmatrix} Br_2 \\ SO_3 \end{smallmatrix}\right.})_2Ba$, 2H₂O und 3H₂O. — Gewöhnlich schiefst das Salz in feinen flachen Täfelchen an und enthält dann 2H₂O, zuweilen auch in langen glänzenden Nadeln mit 3H₂O.

1) Täfelchen.

0,8793 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0482 H₂O.
0,4232 " wasserfrei " 0,129 SO₃Ba.

2) Nadeln.

0,602 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,040 H₂O.
0,560 " wasserfrei " 0,171 SO₃Ba.

	Berechnet	Gefunden	
2 Mol. Wasser	4,6	4,8	—
8 " "	6,6	6,6	—
Baryum	17,85	17,9	17,9.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung nach 2 Stunden bei 7° enthielten 0,260 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 24 Stunden bei 6° enthielten 0,220 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 48 Stunden bei 3° enthielten 0,204 trockenes Salz.

Salz einer anderen Darstellung.

100 Grm. Lösung nach 2 Stunden bei 16° enthielten 0,398 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 48 Stunden bei 11° enthielten 0,382 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 72 Stunden bei 16° enthielten 0,281 trockenes Salz.

Dibromsulfofenzolsaures Calcium, $(C_6H_5\{SO_2\}_2)_2Ca$ (wasserfrei). — Schöne derbe glänzende Blätter, bedeutend leichter löslich als das Baryum- und Bleisalz.

0,5632 Grm. bei 180° getrocknet lieferten 0,0512 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Calcium	6,0	6,3.

Dibromsulfofenzolsaures Blei, $(C_6H_5\{SO_2\}_2)_2Pb$, 2 H₂O.

— Weiße flache, dem Baryumsalz ähnliche Blättchen.

0,4382 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0184 H₂O.

0,4961 „ wasserfrei „ 0,1835 SO₂Pb.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,1	4,2
Blei	24,7	25,2.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung nach 24 Stunden bei 8° enthielten 0,270 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 48 Stunden bei 7° enthielten 0,269 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 72 Stunden bei 7° enthielten 0,257 trockenes Salz.

Dibromsulfofenzolsaures Silber, $C_6H_5\{SO_2\}_2Ag$ (wasserfrei). — Ziemlich schwer lösliche lange schmale, lanzettförmig zugespitzte perlmutterglänzende Nadeln.

0,934 Grm. bei 180° getrocknet lieferte 0,3181 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Silber	25,5	25,6.

Dibromsulfofenzolchlorür, $C_6H_3\left\{\begin{smallmatrix} Br_2 \\ SO_2Cl \end{smallmatrix}\right.$. — Wird das Kaliumsalz mit 1 Mol. Phosphorchlorid und etwas Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 130° erhitzt, so erhält man ein aus Aether zunächst als Oel sich abscheidendes und lange flüssig bleibendes Chlorür, das aber in einer Kältemischung erstarrt und dann weisse büschelförmig vereinigte Nadeln bildet. Schmelzpunkt 31°.

Dibromsulfofenzolamid, $C_6H_3\left\{\begin{smallmatrix} Br \\ SO_2NH_2 \end{smallmatrix}\right.$. — Weisse verfilzte Nadeln, äusserst schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in verdünntem Weingeist. Schmelzpunkt 170°.

Nitrodibromsulfofenzolsäure, $C_6H_2\left\{\begin{smallmatrix} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3H \end{smallmatrix}\right.$. — Die freie

Dibromsulfofenzolsäure wird auf dem Wasserbade, zuletzt über freiem Feuer entwässert und die zu einem festen krystallinischen Kuchen erstarrte Masse in einer geräumigen Retorte so lange mit concentrirtester Salpetersäure erhitzt, bis die Anfangs unter Ausstossung rother Dämpfe überdestillirende Salpetersäure farblos übergeht. (Abdampfen der freien Säure mit Salpetersäure in einer Schale genügt nicht zur Nitrirung.) Durch weiteres Eindampfen der Lösung in einer Schale entfernt man die Salpetersäure. — Die sehr concentrirte Lösung erstarrt zu einer gelben krystallinischen Masse, welche hygroscopisch und äusserst leicht löslich in Wasser ist. Es ist nicht möglich, sie über Schwefelsäure zur Bestimmung des Krystallwassers und Schmelzpunktes hinlänglich zu trocknen.

Nitrodibromsulfofenzolsaures Kalium, $C_6H_2\left\{\begin{smallmatrix} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3K \end{smallmatrix}\right.$ (was-

serfrei). — Gut krystallisirende, schwach gelblich gefärbte Nadeln, schwer löslich in Wasser.

0,662 Grm. bei 180° getrocknet lieferten 0,139 SO_3K_2 .

	Berechnet	Gefunden
Kalium	9,7	9,4.

Nitrodibromsulfobenzolsaures Ammonium, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3\text{NH}_4 \end{array} \right.$

(wasserfrei). — Ziemlich schwer lösliche, intensiv gelb gefärbte Nadeln,

Nitrodibromsulfobenzolsaures Baryum, $\left(\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right)_2 \text{Ba}$,

$3\text{H}_2\text{O}$. — Schwach gelb gefärbte, in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche, zu kleinen Warzen vereinigte mikroskopische Nadeln.

0,4824 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0284 H_2O .

0,8784 „ wasserfrei „ 0,2358 SO_3Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,0	6,5
Baryum	15,9	15,8.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung nach 24 Stunden bei 8° enthielten 1,003 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 48 Stunden bei 7° enthielten 0,92 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 72 Stunden bei 7° enthielten 0,83 trockenes Salz.

Nitrodibromsulfobenzolsaures Calcium, $\left(\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right)_2 \text{Ca}$,

$4\text{H}_2\text{O}$ und $6\text{H}_2\text{O}$. — Das Salz ist dem Baryumsalz sehr ähnlich, jedoch viel leichter löslich in Wasser. Gewöhnlich erhält man es in feinen mikroskopischen, zu Warzen vereinigten Nadeln (mit $4\text{H}_2\text{O}$), mitunter auch in langen durchsichtigen sternförmig gruppirtten Nadeln (mit $6\text{H}_2\text{O}$).

0,4968 Grm. lufttrockene Warzen lieferten bei 180° 0,0459 H_2O .

0,4079 „ „ Nadeln „ „ „ 0,0499 „

	Berechnet	Gefunden
4 Mol. Wasser	9,1	9,2
6 " "	12,4	12,2.

Nitrodibromsulfobenzolsaures Blei, $\left(\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{Bmatrix} \right)_2 \text{Pb}$,

3 H₂O. — Hellgelbe feine nadelförmige Krystalle.

0,6898 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0878 H₂O.

0,5922 " wasserfrei " 0,1982 SO₄Pb.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,5	5,9
Blei	22,3	22,8.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung nach 4 Stunden bei 11° enthielten 0,81 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 48 Stunden bei 7° enthielten 0,64 trockenes Salz.

100 Grm. Lösung nach 72 Stunden bei 5° enthielten 0,60 trockenes Salz.

Nitrodibromsulfobenzolchlorür, $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{Bmatrix}$. — Das Ka-

liumsalz wird mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt. Das Chlorür kry-
stallisirt aus Aether in feinen Nadeln. Schmelzpunkt 98 bis 99°.

Nitrodibromsulfobenzolamid, $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{Bmatrix}$. — In kaltem

Wasser sehr schwer, in heissem Wasser und heissem Wein-
geist leicht lösliche, filzartig verwachsene feine weisse Nadeln.
Schmelzpunkt 210 bis 211°.

Tribromsulfobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{Bmatrix}$. — Auf Zusatz
von Brom zur Lösung des oben beschriebenen dibromsulfo-
benzolsauren Silbers bildet sich diese Säure in geringer Menge
und nur durch 6- bis 7 mal wiederholtes Umkrystallisiren der
Baryumsalze kann sie von der unzersetzt gebliebenen Dibrom-
sulfobenzolsäure getrennt werden.

Trißromsulfofobenzolsaures Baryum, $(C_6H_4\{Br_2\}_2SO_2)_2Ba$, $3,5H_2O$. — Feine weiße Nadeln, die etwas schwerer löslich sind als das dibromsulfofobenzolsaure Baryum.

0,4148 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0269 H_2O .
 0,2628 „ „ „ „ „ 0,0166 „
 0,8847 „ wasserfrei „ „ 0,0947 SO_2Ba „
 0,5644 „ „ „ „ 0,1431 „

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	6,8	6,3	6,4
Baryum	14,8	14,5	14,9.

Trißromsulfofobenzolchlorür, $C_6H_4\{Br_2\}_2SO_2Cl$. — Das Kaliumsalz wird mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt. Das Chlorür krystallisirt aus Aether in feinen vierseitigen Säulen. Schmelzpunkt 120 bis 121° .

Trißromsulfofobenzolamid, $C_6H_4\{Br_2\}_2SO_2NH_2$. — Es ist schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen mikroskopischen Nadeln. Schmelzpunkt 152° .

Ueber Stickstoffaluminium und die Einwirkung von Aluminium auf kohlen-saures Natron bei hoher Temperatur;

von Prof. J. W. Mallet,
University of Virginia.

Einwirkung von Aluminium auf kohlen-saures Natron.
 — Um zu untersuchen, ob Aluminium sich mit Kohlenstoff verbinden läßt, in der Art wie Eisen, wenn es sich in Stahl verwandelt, erhitzte ich metallisches Aluminium mit kohlen-saurem Natron sehr stark. Es wird nämlich angegeben *), daß hierbei freier Kohlenstoff und Natronaluminat gebildet

*) C. und A. Tissier, Compt. rend. 48, 1187 aus Ed. Uhlenhuth: „die Darstellung des Aluminiums u. s. w.“; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1856, 848.