Mittheilungen aus dem Anorganisch-chemischen Institut der
Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

(Eingelaufen am 8. März 1908.)

III. Naphtalinsulfosaure Salze des Cers;
von *Hugo Erdmann* und *Theodor Nieszytk*a.

A. Naphtalinmonosulfosaure Cersalze.

Naphtalin- α -sulfosaures Cer, $\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 = 755,2$.

Zur Darstellung der Naphtalin- α -sulfosäure wurde nach Erdmann und Süvern¹⁾ das reine Chlorid mit Weingeist verestert und die entstandene Esterlösung mit dem doppelten Volumen Wasser verseift. Die Säure war krystallisirt und aschefrei, die Ausbeute aus 120 g Chlorid vom Schmelzp. 67,5° bis 68° betrug 83 g (Theorie 87,3 g).

Zur Darstellung des Ceronaphtalin- α -sulfonates wurden 20,7 g reine Säure in 500 ccm kaltem Wasser gelöst. Zur klaren Lösung konnte die berechnete Menge Cerocarbonat (7,8 g) in kleinen Portionen ziemlich rasch zugegeben werden. Das frisch gefällte Carbonat löst sich leicht auf. Zum Schluss musste allerdings auf dem Wasserbade gelinde erwärmt werden. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade concentrirt, bis sich die ersten Krystallschuppen auf der Oberfläche zeigten, filtrirt

¹⁾ Diese Annalen **275**, 233 (1893).

und der grössere Theil unter schneller Abkühlung und Umrühren zur Krystallisation gebracht. Ein zweiter kleinerer Theil der Lösung schied bei langsamem Erkalten das Salz in grossen, ziemlich undurchsichtigen, weissen, perlmutterartig glänzenden, blättrigen Krystallen ab. Die Gesamtausbeute betrug 14 g. Zur Analyse wurde noch ein bis zwei Mal umkrystallisirt. Zur Cerbestimmung wurde das Salz in eine flache Platinalkalischale eingewogen und auf einem Sparbrenner abgeschwehlt. Die sich dunkel färbende Masse zersetzt sich langsam, bei geringem Steigern der Temperatur unter lebhaftem Erglühen der einzelnen Partikelchen, gelbes Cerdioxyd hinterlassend, dass beim Erkalten weiss wurde. Man kann auch mit Schwefelsäure abrauchen; Zusatz von Ammoniumcarbonat ist nicht nothwendig. Das zurückbleibende Cerdioxyd wird längere Zeit auf 360° erhitzt, um etwa zurückgehaltene Schwefelsäure zu verjagen. Durchfeuchten mit concentrirter Salpetersäure ist zu vermeiden: es wirkt in diesem Falle durchaus nicht in dem gewünschten Sinne, die entstehenden Stickoxyde wirken vielmehr auf das fein vertheilte Cerdioxyd leicht *reducirend* ein.

I.	0,3785 g, lufttrocken,	gaben 0,0824 CeO ₂ .
II.	0,3651 g	„ „ 0,0731 CeO ₂ .
III.	0,5863 g	„ „ 0,5224 BaSO ₄ .
IV.	0,6107 g	„ „ 0,5401 BaSO ₄ .
V.	0,2723 g	„ „ 0,4595 CO ₂ und 0,0672 H ₂ O.
VI.	0,2479 g	„ „ 0,4180 CO ₂ „ 0,0621 H ₂ O.

Berechnet für		Gefunden					
Ce(C ₁₀ H ₇ SO ₃) ₃ + 1 aq = 773,1		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Ce	17,92	17,71	17,66	—	—	—	—
C	46,22	—	—	—	—	46,02	45,95
H	2,88	—	—	—	—	2,76	2,8
S	12,35	—	—	12,31	12,15	—	—

VII. 0,3640 g verloren bei 100—125° 0,0079 H₂O und gaben dann 0,0778 CeO₂.

VIII. 0,3161 g verloren 0,0075 H₂O und gaben dann 0,0691 CeO₂.

IX. 0,4195 g „ 0,0098 H₂O „ „ „ 0,0907 CeO₂.

X. 0,3439 g „ 0,0071 H₂O „ „ „ 0,0744 CeO₂.

Berechnet für		Gefunden			
$\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 = 755,2$		VII.	VIII.	IX.	X.
Ce	18,34	18,03	18,22	18,18	17,98
1 H ₂ O	2,31	2,17	2,40	2,36	2,09

Das Salz reagirte ziemlich stark sauer und gab mit essig-saurer Lösung von

Anilin auch nach langem Stehen keine Fällung,

Benzidin schon in der Kälte Fällung feiner Nadeln,

Weinsäure verhindert die Fällung nicht.

Mit wässriger Lösung von

NH₃ oder KOH: weisses Ce(OH)₃;

KOH + H₂O₂: CeO₂;

(NH₄)₂C₂O₄: sofortige Fällung;

BaCl₂ oder Ba(OH)₂: schwache Trübung.

Naphtalin-1-8-oxysulfosaures Ammoniak erzeugt auch in der Kälte stark schleimigen Niederschlag von blauröthlicher Farbe, der sich beim Kochen als schweres, blaues Pulver langsam abschied. Oxysäuren der aliphatischen Reihe verhindern in diesen wässrigen Lösungen die Entstehung von Niederschlägen.

Naphtalin-β-sulfosaures Cer, $\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3)_3 + 1 \text{ aq} = 773,1$.

Die Darstellung der freien Naphtalin-β-sulfosäure geschah wie bei der α-Säure über das Chlorid. Mit der so hergestellten reinen Säure und dem aus Ceronitrat frisch bereiteten Cer-carbonat wurde das reine Salz dargestellt, indem zunächst in der Kälte portionenweise das Carbonat unter ständigem Rühren zugegeben, dann nach Lösung der Hauptmenge auf dem Wasserbade erwärmt und concentrirt wurde. Es ergaben sich circa 80—85 pC. reines Salz.

Das β-naphtalinsulfosaure Cer krystallisirt nach dem Erkalten in ziemlich grossen, weissen, lebhaft seideglänzenden Blättchen aus, die sich etwas fettig anfühlen. Das Salz verlor im Exsiccator schnell Krystallwasser, schien dabei jedoch $\frac{1}{3}$ Mol. desselben zähe festzuhalten. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator oder längerem Liegen an der Luft gab es auch

den letzten Rest Krystallwasser ab. Der Seidenglanz des Salzes verschwand in fast allen Fällen.

0,4128 g, lufttrocken, verloren bei 105—125° 0,0095 H₂O und gaben 0,0909 CeO₂.

0,4026 g verloren 0,0092 H₂O und gaben 0,0891 CeO₂.

0,3783 g „ 0,0087 H₂O „ „ 0,0831 CeO₂.

0,5663 g, wasserhaltig, gaben 0,1236 CeO₂.

0,5956 g „ „ 0,5235 BaSO₄.

0,2769 g „ „ 0,4679 CO₂ und 0,0719 H₂O.

Berechnet für		Gefunden		
Ce[C ₁₀ H ₇ (SO ₃) ₃] + 1 aq = 773,1				
Ce	17,92		17,76	
C	46,22		46,08	
H	2,97		2,88	
S	12,35		12,19	
1 H ₂ O	2,34	2,30	2,28	2,29

Berechnet für		Gefunden		
$\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 = 755,2$				
Ce	18,34	18,28	18,43	18,29

Das Salz verliert sein Krystallwasser im Exsiccator, ebenso an der Luft, jedoch langsam, im Gegensatz zum α -Salz. Beim Auflösen nimmt es zögernd seinen ursprünglichen Wassergehalt an. Darauf ist die Schwerlöslichkeit aller Ceronaphtalin-sulfonate zurückzuführen.

Eine wässrige Lösung des Cernaphtalin- β -sulfonates giebt mit Lösungen von

NH₃ und H₂O₂: sofortige Fällung von CeO₂;

KOH: Fällung [Ce(OH)₂];

(NH₄)₂C₂O₄: sofortige Fällung;

BaCl₂ oder Ba(OH)₂: schwache Trübung.

Weinsäure verhindert die Fällungen.

Naphtalin-1-8-oxysulfosaures Ammonium erzeugt einen starken blaurothen, salzsaures oder essigsaures Benzidin einen feinkrystallinischen Niederschlag, der in kochendem Wasser leicht löslich ist. Weinsäure verhindert hier die Fällungen nicht. o-Toluidin und Anilin ergeben nach dem Schütteln in der Kälte ähnliche Niederschläge.

Ein naphtalin- β -saures Cer, welches mit zwei Mol. Wasser krystallisirt, und zwar in langen, schmalen, durchsichtigen Nadeln, wurde beim Lösen von Cerdioxid in concentrirter Naphtalin- β -sulfosäure erhalten. Salze vielwerthigen Cers konnten wir aus den Naphtalinsulfosäuren auf keine Weise gewinnen.

B. Naphtalindisulfosaure Cersalze.

Naphtalin-1-5-disulfosaures Cer,

85 g 1,5-Naphtalindisulfochlorid vom Schmelzp. 183° , im Magnesiumchloridbade ²⁾ im Vacuum von den Phosphorchloriden befreit, mit Eiswasser gewaschen und schliesslich aus Benzol mit Petroläther rein gewonnen, gaben 72,5 g reine 1-5-Naphtalindisulfosäure. Sie bildete kleine, weissröthliche, hygroscopische Blättchen mit ziemlich lebhaftem Perlmutterglanz, reagirte stark sauer und zerfloss in wenig Wasser zu einer öligen Flüssigkeit ähnlich der concentrirten Schwefelsäure. Die Säurelösung sah schwach rosa gefärbt aus und hatte einen eigenthümlichen, bitterlich adstringirenden Geschmack. Die Säure wurde noch heiss in ein vorher tarirtes gut schliessendes Gefäss zur Aufbewahrung möglichst schnell eingefüllt.

Zur Darstellung des Cerosalzes wurden z. B. 7,59 g Cer-carbonat in circa 14,3 g Säure (auf ein Liter Wasser) gelöst und die Lösung eingeengt. Als erstes Product der Krystallisation resultiren circa 15,70 g Salz, entsprechend 81,2 pC. der Theorie. Aus den eingedampften Mutterlaugen liessen sich weitere 3 g gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug circa

²⁾ Die bei der Karnallitverarbeitung in der Stassfurter Industrie als lästiges Nebenproduct auftretende Chlormagnesiumlauge lässt sich, wie im hiesigen Laboratorium festgestellt worden ist, überhaupt sehr zweckmässig als Bad für Gefässe benutzen, in denen eine Temperatur von 110 — 125° constant gehalten werden soll. Giebt man der Lauge noch rohes Chlorcalcium zu, so gelingt es leicht, die Temperatur für das siedende Bad bis 140° zu erhöhen.

17,6 g = 90,7 pC. der Theorie. Das abgesaugte, mehrmals umkrystallisirte Salz wurde lufttrocken analysirt.

Das Salz verliert bei 180°, also bei unverhältnissmässig hoher Temperatur, sein Krystallwasser völlig. Zu beachten ist die Befreiung des Salzes von etwa anhaftenden Mutterlaugen, die in diesem Falle fast reine überschüssige Säure enthielten. Bei den sich leicht verfilzenden Krystallen wurde anderenfalls die überschüssige Säure festgehalten und gab dann Anlass zu fehlerhaften Analysenresultaten. Deshalb wurde das frisch bereitete Salz vor seiner Untersuchung in dünner Schicht auf einer Porzellannutsche ausgebreitet und ohne Rücksicht auf etwaige Verluste rasch mit Alkohol und Aether übergossen und zwischen Fliesspapier auf das Sorgfältigste getrocknet.

Das Salz zeigte sich verhältnissmässig beständig. Es liess sich ohne Zersetzung mehrere Male — versucht wurden fünf Mal — umkrystallisiren, lösen, eindampfen und auch ziemlich hoch erhitzen, wenn nur die Temperatur dabei langsam gesteigert wurde. Eine weitere Portion des Ceronaphtalin-1-5-disulfonates wurde durch Umsetzung zwischen Ceronitrat, $C_2(NO_3)_6 + 6H_2O^3)$, und dem naphtalin-1-5-disulfosauren Natrium, im Handel bekannt unter der Bezeichnung Armstrongsalz, hergestellt.

4 g reines $Ce_2(NO_3)_6 + 6aq$ wurden in der geringsten Menge kalten Wassers gelöst (3 ccm) und dazu eine concentrirte Lösung von 5,5 g Armstrongsalz gegeben. Das Salz schied sich sofort als Krystallbrei ab; es konnten 4,9 g statt 5,69 g gewonnen werden. Ein erheblicher Verlust wurde durch das häufige Umkrystallisiren, das zur Reinigung vom entstandenen $NaNO_3$ unbedingt erforderlich war, verursacht. Völlig natriumfreies Salz war nur erhältlich in einer Ausbeute, die circa 68 pC. der Theorie entsprach, mithin 3,9—4 g. Das Salz reagirt sauer.

³⁾ Das verwandte Cernitrat hatte theils sechs, theils neun Mol. Krystallwasser.

- I. 0,7132 g, lufttrocken, gaben bei 180° 0,0054 H₂O und hinterliessen 0,2120 CeO₂.
 II. 0,6387 g gaben 0,0045 H₂O und 0,1903 CeO₂.
 III. 0,6954 g, wasserhaltig, gaben 0,2075 CeO₂.
 IV. 0,7519 g " " 0,2254 CeO₂.
 V. 0,3446 g " " 0,4221 BaSO₄.
 VI. 0,3641 g " " 0,4424 BaSO₄.
 VII. 0,1559 g " " 0,1782 CO₂ und 0,0248 H₂O.

Berechnet für		Gefunden				
$Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 = 1129$		I.		II.		
Ce	24,54	24,36		24,42		
$\frac{1}{2}$ H ₂ O	0,79	0,76		0,70		

Berechnet für		Gefunden				
$Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_2 + \frac{1}{2} aq = 1138$		III.	IV.	V.	VI.	VII.
Ce	24,34	24,29	24,40	—	—	—
S	16,78	—	—	16,82	16,69	—
C	31,41	—	—	—	—	31,30
H	1,67	—	—	—	—	1,78

- VIII. 0,2009 g getrocknetes Salz gaben 0,0280 H₂O und 0,2318 CO₂.
 IX. 0,5503 g " " " 0,1947 CeO₂.
 X. 0,5997 g " " " 0,1802 CeO₂.
 XI. 0,2999 g " " " 0,3671 BaSO₄.
 XII. 0,3152 g " " " 0,3879 BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden				
$Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + \frac{1}{4} aq = 1133$		VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Ce	24,43	—	24,36	24,45	—	—
C	31,52	31,47	—	—	—	—
H	1,61	1,56	—	—	—	—
S	16,85	—	—	—	16,82	16,90

Naphtalin-2-7-disulfosaures Cer,

Aus 95 g reinem 1-6-Naphtalindisulfochlorid vom Schmelzpunkt 162° krystallisierte Disulfosäure (Theorie 84,5 g). Die Ausbeute an Cersalz blieb aber hinter derjenigen des isomeren 1-5-Salzes zurück. Aber auch durch Umsetzung des 1-6-naphtalindisulfosauren Natriums mit Cernitrat lässt sich dieses

Salz mit einer Ausbeute von etwa 80 pC. der Theorie erhalten.

I. 0,3741 g, lufttrocken, verloren bei 150—155° 0,0170 H₂O und gaben 0,1079 CeO₂.

II. 0,4562 g verloren 0,0202 H₂O und gaben 0,1298 CeO₂.

Berechnet für		Gefunden	
Ce ₂ [C ₁₀ H ₆ (SO ₃) ₂] ₃ = 1129		I.	II.
Ce	24,54	24,59	24,23
3 H ₂ O	4,75	4,54	4,43

III. 0,4973 g, wasserhaltig, gaben 0,1423 CeO₂.

IV. 0,2143 g „ „ 0,0375 H₂O und 0,2368 CO₂.

V. 0,2508 g „ „ 0,0451 H₂O „ 0,2764 CO₂.

VI. 0,6001 g „ „ 0,6998 BaSO₄.

VII. 0,5987 g „ „ 0,6967 BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden				
Ce ₂ [C ₁₀ H ₆ (SO ₃) ₂] ₃ + 3 aq = 1183		III.	IV.	V.	VI.	VII.
Ce	23,42	23,28	—	—	—	—
C	30,21	—	30,14	30,05	—	—
H	2,03	—	1,96	2,01	—	—
S	16,14	—	—	—	16,02	15,99

Das Salz verlor sein Krystallwasser nicht nur im Exsiccator, sondern auch bei längerem Stehen an der Luft vollständig.

VIII. 0,3860, drei Wochen im Exsiccator getrocknet, verloren 0,0171 H₂O und gaben 0,1103 CeO₂.

IX. 0,3912 g verloren 0,0168 H₂O und gaben 0,1113 CeO₂.

X. 0,5901 g, wasserfrei, gaben 0,7199 BaSO₄.

XI. 0,6220 g „ „ 0,7663 BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden			
Ce ₂ [C ₁₀ H ₆ (SO ₃) ₂] ₃ = 1129		VIII.	IX.	X.	XI.
Ce	24,54	24,33	24,17	—	—
S	16,92	—	—	16,76	16,93
3 aq	4,75	4,43	4,29	—	—

XII. 0,3905 g, vier bis sechs Wochen an der Luft getrocknet, gaben 0,1162 CeO₂.

XIII. 0,3612 g vier bis sechs Wochen an der Luft getrocknet, gaben 0,1093 CeO₂.

XIV. 0,6090 g, vier bis sechs Wochen an der Luft getrocknet, gaben 0,7399 BaSO₄.

XV. 0,6103 g, vier bis sechs Wochen an der Luft getrocknet, gaben 0,7431 BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden			
Ce ₂ [C ₁₀ H ₆ (SO ₃) ₂] ₃ wasserfrei = 1129		XII.	XIII.	XIV.	XV.
Ce	24,54	24,22	24,46	—	—
S	16,92	—	—	16,69	16,73

Das Salz reagirt stark sauer und giebt mit einer essig-sauren Benzidinlösung schon in der Wärme eine Krystallisation feiner, glänzender Blättchen von 2-7-naphtalindisulfosaurem Benzidin⁴⁾.

Naphtalin-2-6-disulfosaures Cer,

105 g reines 2-6-Naphtalindisulfochlorid vom Schmelzpunkt 226° gaben 86 g grosskrystallisirte Disulfosäure (93,5 pC. der Theorie). Aus je 20 g dieser Säure wurden mit 9 g Cer-carbonat etwa 15 g reines Cersalz (68 pC. der Theorie) erhalten. Durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz wird das Cersalz nur ziemlich schwer natriumfrei gewonnen.

- I. 0,3594 g verloren bei 105—135° 0,0031 H₂O, bei 140—160° weitere 0,0022 H₂O und gaben 0,1061 CeO₂.
- II. 1,5320 g verloren bei 105—135° 0,0112 H₂O, bei 140—160° weitere 0,0108 H₂O und gaben 0,4522 CeO₂.
- III. 1,6036 g verloren bei 105—135° 0,0121 H₂O, bei 140—160° weitere 0,0136 H₂O und gaben 0,4768 CeO₂.
- IV. 1,4096 g verloren bei 105—135° 0,0104 H₂O, bei 140—160° weitere 0,0096 H₂O und gaben 0,4151 CeO₂.

Berechnet für		Gefunden			
Ce ₂ [C ₁₀ H ₆ (SO ₃) ₂] ₃ = 1129		I.	II.	III.	IV.
Ce	24,54	24,38	24,31	24,58	24,32
H ₂ O	1,56	1,47	1,44	1,60	1,43

V. 0,3105 g, wasserhaltig, gaben 0,3747 BaSO₄.

VI. 0,2971 g „ „ 0,3612 BaSO₄.

VII. 0,1539 g „ „ 0,1751 CO₂ und 0,0230 H₂O.

VIII. 0,2468 g „ „ 0,2813 CO₂ „ 0,0378 HO₂.

⁴⁾ Erdmann, diese Annalen **275**, 298 (1893).

Berechnet für		Gefunden			
$\text{Ce}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_{1/2}]_3 + 1 \text{ aq} = 1147$		V.	VI.	VII.	VIII.
C	31,16	—	—	30,77	31,09
S	16,65	16,58	16,60	—	—
H	1,94	—	—	1,67	1,71

IX. 0,4278 g, bei 135° getrocknet, gaben 0,1273 CeO_2 .

X. 0,2834 g „ 135° „ „ 0,3858 BaSO_4 .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{Ce}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_{1/2}]_3 + \frac{1}{2} \text{ aq} = 1138$		IX.	X.
Ce	24,34	24,21	—
S	16,78	—	16,74

Berechnet für		Gefunden			
$\frac{1}{2} \text{ aq} = 0,78$		I.	II.	III.	IV.
		0,86	0,73	0,75	0,74

Dass das Salz beim Erhitzen ein halbes Molekül Krystallwasser zurückhält, scheint damit zusammenzuhängen, dass wasserfrei gewordenes Salz die Analysensubstanz firnisartig bedeckt und weiteren Wasseraustritt verhindert. So kann man sich wenigstens die merkwürdige Thatsache erklären, dass im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst beim Aufbewahren an der Luft, eine stärkere Abnahme stattfindet als bei 135°.

XI. 0,7326 g verloren im Exsiccator 0,0071 H_2O und gaben 0,2165 CeO_2 .

XII. 0,8019 g verloren 0,0085 H_2O und gaben 0,2381 CeO_2 .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{Ce}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_{1/2}]_2 + \frac{1}{3} \text{ aq} = 1135$		XI.	XII.
Ce	24,41	24,29	24,42
$\frac{2}{3} \text{ aq}$	1,04	0,97	1,06

XIII. 0,8936 g verloren an der Luft 0,0094 H_2O und gaben 0,2657 CeO_2 .

XIV. 0,8571 g verloren 0,0087 H_2O und gaben 0,2542 CeO_2 .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{Ce}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_{1/2}]_3 + \frac{1}{3} \text{ aq} = 1135$		XIII.	XIV.
Ce	24,41	24,44	24,37
$\frac{1}{3} \text{ aq}$	1,0	1,09	1,01

Naphtalin-1-6-disulfosaures Cer,

Die Isolirung der 1-6-Naphtalindisulfosäure bietet besondere Schwierigkeiten. Man krystallisirt das Chlorid am besten aus Benzonitril um und gewinnt so allenfalls gegen 40 pC. der Theorie an reinem Chlorid vom Schmelzpt. 129°. Die Verseifung geht dann glatt; wir erhielten aus 40 g Chlorid 33 g Säure (Theorie 35,5). Das Cersalz konnte, wie aus der freien Säure, so auch mit gleichen Eigenschaften durch doppelte Umsetzung erhalten werden und zwar am besten, wenn das Andert-halbache der berechneten Menge Natriumsalz verwendet wurde. Es verlor sein Krystallwasser leicht sowohl im Exsiccator als in der Wärme.

I. 0,3471 g verloren bei 105—150° 0,0203 H₂O und gaben 0,0964 CeO₂.

II. 0,3809 g verloren 0,0221 H₂O und gaben 0,1072 CeO₂.

III. 0,4163 g „ 0,0239 H₂O „ „ 0,1170 CeO₂.

IV. 0,3975 g „ 0,0238 H₂O „ „ 0,1129 CeO₂.

Berechnet für		Gefunden					
$\text{Ce}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_2]_3 = 1129$		I.	II.	III.	IV.		
Ce	24,54	24,41	24,31	24,45	24,58		
4 aq	5,96	5,94	5,80	5,73	5,99		
V. 0,4906 g, wasserhaltig, gaben		0,1383 CeO_2 .					
VI. 0,5121 g „ „		0,1449 CeO_2 .					
VII. 0,3200 g „ „		0,3677 BaSO_4 .					
VIII. 0,3561 g „ „		0,4097 BaSO_4 .					
IX. 0,2417 g „ „		0,2618 CO_2 und 0,0451 H_2O .					
X. 0,1823 g „ „		0,1988 CO_2 „ 0,0365 H_2O .					
Berechnet für		Gefunden					
$\text{Ce}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_2]_3 + 4\text{aq} = 1201$		V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Ce	23,07	22,94	23,02	—	—	—	—
S	15,91	—	—	15,79	15,84	—	—
C	29,76	—	—	—	—	29,54	29,89
H	2,17	—	—	—	—	2,09	2,24

C. Naphtalintrisulfosaure Cersalze.

Bei der Darstellung der Säurechloride der im Folgenden beschriebenen Trisulfosäuren treten wesentlich neue Gesichts-

punkte nicht hinzu. Die 1-3-6- und 1-3-7-Chloride liessen sich mit den berechneten Mengen Phosphorchlorid nach Zugabe überschüssigen Phosphoroxychlorides ziemlich leicht auf dem bereits beschriebenen Wege gewinnen. Einige Schwierigkeit bot das Chlorid der Naphtalin-1-3-5-trisulfosäure, das erstens einen starken Ueberschuss an Oxychlorid erforderte, zweitens die Neigung zeigte, bei seiner Reinigung und Umkrystallisation aus Benzol und Petroläther sich schmierig abzuscheiden, ähnlich dem Naphtalin-1-6-disulfosäurechlorid. Der Uebelstand konnte jedoch im Gegensatz zu dem eben genannten durch Hinzufügung von Blutkohle zu der Benzollösung des Chlorides leicht behoben werden.

Naphtalin-1-3-5-trisulfosaures Cer,

Das 1-3-5-Naphtalindisulfochlorid vom Schmelzp. 146° wurde in guter Ausbeute erhalten und lieferte die freie Säure in Form äusserst zerfliesslicher Krystalle, die an der Luft zu einer der concentrirten Schwefelsäure ähnlichen öligen Flüssigkeit zerfliessen. Die ölige Säure wird schon durch Spuren von Staub gefärbt, ganz wie concentrirte Schwefelsäure. Das Cersalz bildet weisse Schuppen und lässt sich auch durch doppelte Umsetzung erhalten. Es verliert sowohl beim Erhitzen als auch im Exsiccator leicht seine ohnehin geringe Menge Krystallwasser und verwittert schon an der Luft.

I.	0,8991 g,	wasserhaltig,	gaben	0,2958	CeO_2 .
II.	0,3042 g,	„	„	0,4089	BaSO_4 .
III.	0,3217 g,	„	„	0,4356	BaSO_4 .
IV.	0,3711 g,	„	„	0,3130	CO_2 und 0,0431 H_2O .

Berechnet für		Gefunden			
$\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3] + \frac{1}{4}\text{aq} = 515$		I.	II.	III.	IV.
Ce	26,93	26,77	—	—	—
C	23,16	—	—	—	23,00
S	18,57	—	18,47	18,61	—
H	1,26	—	—	—	1,30

- V. 0,4103 g verloren bei 125° 0,0112 H₂O und gaben 0,1341 CeO₂.
 VI. 0,4324 g „ „ 125° 0,0108 H₂O „ „ 0,1424 CeO₂.
 VII. 0,7994 g „ „ 125° 0,0206 H₂O „ „ 0,2658 CeO₂.
 VIII. 0,2567 g getrocknet bei 125° gaben 0,3526 BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden			
CeC ₁₀ H ₅ (SO ₃) ₃ = 1002		V.	VI.	VII.	VIII.
Ce	27,65	27,33	27,48	27,76	—
S	19,06	—	—	—	18,87
1½ aq = 2,6		2,73	2,50	2,58	—

- IX. 0,6572 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,9064 BaSO₄.
 X. 0,3260 g, „ „ „ „ 0,4510 BaSO₄.
 XI. 0,4227 g, „ „ „ „ 0,1433 CeO₂.

Berechnet für		Gefunden		
Ce[C ₁₀ H ₅ (SO ₃) ₃] = 501		IX.	X.	XI.
Ce	27,65	—	—	27,58
S	19,06	18,94	19,01	—

Das Salz reagirte auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren sauer. Die bekannten Cerreactionen wurden auch hier ohne wesentliche Neuerscheinungen erhalten. Der Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd führt bei längerem Erhitzen zu einer Zerstörung der Säure. Eine Lösung von essigsaurem Benzidin erzeugte in der wässrigen Salzlösung einen feinkrystallinischen Niederschlag, der langsam ausfiel.

Naphtalin-1-3-6-trisulfosaures Cer,

Das in undurchsichtigen, leicht gelb gefärbten Schuppen sich abscheidende Salz zeigte wenig hervortretenden Seidenglanz und verlor schneller als das beständigere naphtalin-1-3-5-trisulfosaure Cer sein Krystallwasser an der Luft und im Exsiccator; während das erstgenannte Salz circa $\frac{3}{4}$ Mol. Krystallwasser nur zögernd abgab, konnte bei dem vorliegenden 1-3-6-Trisulfonat eine derartige Beobachtung bei dahinzielenden Versuchen nicht gemacht werden. Der Krystallwasserverlust war im Exsiccator nach circa einer Woche vollständig, an der Luft in circa 10—12 Tagen.

- I. 0,3865 g, wasserhaltig, gaben 0,1275 CeO_2 .
 II. 0,4017 g, „ „ 0,1317 Ce_2O_3 .
 III. 0,3429 g, „ „ 0,4362 BaSO_4 .
 IV. 0,3540 g, „ „ 0,4778 BaSO_4 .
 V. 0,1901 g, „ „ 0,0210 H_2O und 0,1598 CO_2 .

Berechnet für		Gefunden				
$\text{CeC}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3 + \frac{3}{4}\text{aq} = 515$		I.	II.	III.	IV.	V.
Ce	26,93	26,83	26,68	—	—	—
S	18,57	—	—	18,45	18,54	—
C	23,16	—	—	—	—	22,93
H	1,26	—	—	—	—	1,24

- VI. 0,5999 g, bei 125—130° getrocknet, verloren 0,0158 H_2O und gaben 0,1978 CeO_2 .
 VII. 0,6531 g, getrocknet, verloren 0,0165 H_2O und gaben 0,2160 CeO_2 .
 VIII. 0,6274 g getrocknetes Salz hatten einen Wasserverlust von 0,0154 H_2O und gaben 0,2083 CeO_2 .
 IX. 0,5668 g hatten einen Wasserverlust von 0,0146 H_2O und gaben 0,7633 BaSO_4 .
 X. 0,6028 g hatten einen Wasserverlust von 0,0150 H_2O und gaben 0,8084 BaSO_4 .

Berechnet für		Gefunden				
$\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3] = 501$		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	27,65	27,55	27,61	27,69	—	—
S	19,06	—	—	—	18,99	18,90
$1\frac{1}{2}\text{aq}$	2,61	2,67	2,53	2,54	2,62	2,49

Die Verwitterung des Salzes an der Luft, die Krystallwasserabnahme im Exsiccator erfolgt schneller als bei dem vorhergenannten Ceronaphtalin-1-3-5-sulfonat. Ob beim Liegen an der Luft ein kleiner Rest Krystallwasser nicht doch erhalten bleibt, sei dahingestellt.

- XI. 0,6244 g, vier Wochen lang im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2124 CeO_2 .
 XII. 0,5997 g, getrocknet, gaben 0,2037 CeO_2 .
 XIII. 0,6254 g, „ „ 0,8650 BaSO_4 .
 XIV. 0,6539 g, „ „ 0,9046 BaSO_4 .

Berechnet für		Gefunden			
$\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3] = 501$		XI.	XII.	XIII.	XIV.
Ce	27,65	27,67	27,64	—	—
S	19,06	—	—	19,04	19,01

XV. 0,6312 g, vier bis fünf Wochen an der Luft getrocknet, ergaben 0,2155 CeO_2 .

XVI. 0,6095 g, getrocknet, ergaben 0,2067 CeO_2 .

XVII. 0,5892 g, „ „ 0,8145 BaSO_4 .

XVIII. 0,6173 g, „ „ 0,8529 BaSO_4 .

Berechnet für		Gefunden			
$\text{CeC}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3 = 501$		XV.	XVI.	XVII.	XVIII.
Ce	27,65	27,53	27,60	—	—
S	19,06	—	—	19,00	18,98

Naphtalin-1-3-7-trisulfosaures Cer,

Als letzte der Naphtalintrisulfosäuren wurde die neben den bereits behandelten am längsten bekannte, die Naphtalin-1-3-7-trisulfosäure, aus ihrem Chlorid vom Schmelzpt. 166° in guter Ausbeute, freilich nicht krystallisirt, erhalten. Ihr Cersalz krystallisirt, zweckmässig bei etwas Säureüberschuss, in derben Krusten und lässt sich auch durch doppelte Umsetzung erhalten. Es verwittert schnell und lässt sich im Exsiccator leicht wasserfrei erhalten, nicht aber im Trockenschranke, offenbar aus den schon beim 2-6-naphtalindisulfosauren Cer auf Seite 175 erörterten Gründen.

I. 0,5814 g, bei $100-155^\circ$ getrocknet, verloren 0,0197 H_2O und lieferten 0,1876 CeO_2 .

II. 0,5203 g verloren 0,0169 H_2O und gaben 0,1684 CeO_2 .

III. 0,3524 g „ 0,0119 H_2O „ „ 0,4629 BaSO_4 .

IV. 0,3824 g „ 0,0127 H_2O „ „ 0,5061 BaSO_4 .

V. 0,2124 g trocknes Salz gaben 0,1856 CO_2 und 0,0193 H_2O .

Berechnet für		Gefunden				
$\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3] + \frac{1}{4}\text{aq} = 506$		I.	II.	III.	IV.	V.
Ce	27,40	27,17	27,22	—	—	—
S	18,89	—	—	18,67	18,81	—
C	23,57	—	—	—	—	23,63
H	1,09	—	—	—	—	1,08
2 Mol H_2O		3,42	3,39	3,25	3,37	3,44

VI. 0,5009 g, lufttrocken, gaben 0,1649 CeO_2 .

VII. 0,5278 g, „ „ 0,1726 CeO_2 .

VIII. 0,5436 g, „ „ 0,1750 CeO_2 .

IX. 0,6431 g, lufttrocken, gaben 0,2089 CeO_2 .

X. 0,3117 g, „ „ 0,4101 BaSO_4 .

Berechnet für		Gefunden				
$\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3] + \frac{5}{4}\text{aq} = 524$		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Ce	26,46	26,78	26,61	26,34	26,41	—
S	18,24	—	—	—	—	18,07

XI. 0,4099 g, drei Wochen im Exsiccator getrocknet, gaben 0,1598 CO_2 .

XII. 0,3839 g, getrocknet, gaben 0,5301 BaSO_4 .

XIII. 0,3830 g, „ „ 0,0172 H_2O und 0,1663 CO_2 .

Berechnet für		Gefunden		
$\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3] = 501$		XI.	XII.	XIII.
Ce	27,65	27,52	—	—
S	19,06	—	18,97	—
C	28,78	—	—	23,69
H	1,00	—	—	1,05

Mehrere Wochen der Einwirkung der Luft ausgesetzt, lieferte das Salz folgende Resultate:

XIV. 0,6127 g gaben 0,2046 CeO_2 .

XV. 0,6315 g „ 0,2144 CeO_2 .

XVI. 0,6309 g „ 0,2109 CeO_2 .

XVII. 0,4099 g „ 0,5576 BaSO_4 .

XVIII. 0,4186 g „ 0,5702 BaSO_4 .

XIX. 0,2618 g „ 0,2234 CO_2 und 0,0279 H_2O .

Berechnet für		Gefunden					
$\text{Ce}[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3)_3] + \frac{1}{3}\text{aq} = 510$		XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.
Ce	27,16	27,16	27,24	27,19	—	—	—
S	18,73	—	—	—	18,69	18,72	—
C	23,25	—	—	—	—	—	23,27
H	1,18	—	—	—	—	—	1,19

D. Naphtolsulfosaure Cersalze.

Naphtalin-1-8-oxysulfosaures Cer,

Die freie Naphtolsulfosäure, sowie ihr Ammoniumsalz wurden nach dem von Erdmann angegebenen Verfahren⁵⁾

⁵⁾ Diese Annalen **247**, 346 (1888).

aus dem inneren Anhydrid der Säure, dem Naphtsulfon, gewonnen.

Bei der Herstellung des naphtolsulfosauren Cersalzes durch doppelten Umsatz wurde ein geringer Ueberschuss des Ammoniumsalzes angewandt. Es entstand schon in verdünnten Lösungen bei Temperaturen von 15—17° ein blaubrauner amorpher Niederschlag, der sich sehr rasch beim Kochen, langsam beim Stehen an der Luft tief dunkelblau färbte. Wegen dieser, zumal bei allen Versuchen zur Auflösung, rapid eintretenden Verfärbung und der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit musste unter Verzicht auf eine Reinigung die Untersuchung des frisch bereiteten Salzes vorgenommen werden. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschwässer farblos abgelaufen waren; er wurde dabei stets mit überstehendem Wasser bedeckt gehalten, schliesslich rasch abgesaugt, auf Thontellern, dann zwischen Fliesspapier getrocknet und sofort analysirt.

I.	0,4471 g,	wasserhaltig, gaben	0,0871	CeO ₂ .
II.	0,5633 g,	" "	0,1104	CeO ₂ .
III.	0,6324 g,	" "	0,1247	CeO ₂ .
IV.	0,6518 g,	" "	0,1291	CeO ₂ .
V.	0,6369 g,	" "	0,1271	CeO ₂ .
VI.	0,6554 g,	" "	0,1302	CeO ₂ .
VII.	0,4869 g,	" "	0,3871	BaSO ₄ .
VIII.	0,4532 g,	" "	0,3652	BaSO ₄ .
IX.	0,5107 g,	" "	0,4136	BaSO ₄ .
X.	0,4899 g,	" "	0,7451	CO ₂ und 0,1433 H ₂ O.

Berechnet für		Gefunden				
Ce[C ₁₀ H ₆ OHSO ₃] ₃ + 3 aq = 856,5		I.	II.	III.	IV.	V.
Ce	16,17	15,85	15,94	16,04	16,12	16,24
S	11,15	—	—	—	—	—
C	41,72	—	—	—	—	—
H	3,15	—	—	—	—	—
		VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Ce	16,17	16,15	—	—	—	—
S	11,15	—	10,91	11,07	11,13	—
C	41,72	—	—	—	—	41,49
H	3,15	—	—	—	—	3,28

- XI. 0,7655 g lufttrocknes Salz verloren bei 110° 0,0481 H₂O und die zurückbleibenden 0,7174 g lieferten beim Glühen 0,1513 CeO₂.
- XII. 0,7467 g lufttrocknes Salz gaben 0,0459 H₂O und die zurückbleibenden 0,7008 g lieferten beim Glühen 0,1483 CeO₂.
- XIII. 0,7691 g lufttrocknes Salz gaben 0,0479 H₂O und die zurückbleibenden 0,7212 g lieferten beim Glühen 0,1516 CeO₂.
- XIV. 0,4251 g lufttrocknes Salz verloren 0,0264 H₂O und gaben beim Schmelzen mit Natron und Salpeter 0,3423 BaSO₄.
- XV. 0,4432 g lufttrocknes Salz gaben 0,0256 H₂O und gaben beim Schmelzen mit Natron und Salpeter 0,3573 BaSO₄.
- XVI. 0,4478 g lufttrocknes Salz gaben 0,0269 H₂O und gaben beim Schmelzen mit Natron und Salpeter 0,3576 BaSO₄.
- XVII. 0,4565 g lufttrocknes Salz gaben 0,0284 H₂O und gaben beim Schmelzen mit Natron und Salpeter 0,3691 BaSO₄.
- XVIII. 0,5204 g lufttrocknes Salz verloren 0,0322 H₂O und die zurückbleibenden 0,4882 g gaben bei der Verbrennung 0,7944 CO₂ und 0,1274 H₂O.

Berechnet für		Gefunden							
Ce(C ₁₀ H ₆ SO ₄) ₃ = 802,9		XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.
Ce	17,25	17,16	17,22	17,10	—	—	—	—	—
S	11,90	—	—	—	11,80	11,76	11,68	11,84	—
C	44,50	—	—	—	—	—	—	—	44,37
H	2,62	—	—	—	—	—	—	—	2,92
3 aq	6,26	6,28	6,15	6,23	6,21	5,74	6,09	6,23	6,19

Das Salz reagiert schwach sauer, zersetzt sich, wie oben angegeben, ungemein leicht, löst sich in allen Säuren schon in der Kälte mit blauröthlicher Farbe und zeigt die bekannten Cereactionen.

Als aber die freie Oxysulfosäure auf Cercarbonat einwirkte, wurde eine merkwürdige Beobachtung gemacht. Es waren 15 g Cercarbonat in eine Lösung von 60 g Säure in 5 Liter Wasser eingetragen und die Lösung auf einem Gasofen erhitzt. Nachdem anfangs Lösung eingetreten war, schied sich sehr bald während des Kochens ein schweres, zu Boden sinkendes, blaues Pulver ab, das im Aussehen ungemein dem vorbeschriebenen Salze glich.

Dieser blaue Körper wurde abfiltrirt und getrocknet. Da

sich in der anfangs hellblauen Masse Cercarbonatpartikelchen noch zeigten, wurde die Masse in möglichst concentrirte freie Oxynaphtalinsulfosäure eingetragen und dieses Reaktionsgemisch mehrere Stunden andauernd erhitzt. Der dunkel indigofarbene Körper wurde abfiltrirt und gewaschen. In der abfiltrirten Lösung konnte Cer überhaupt nicht nachgewiesen werden, dagegen zeigte sich das Salz ausserordentlich reich an Cer. Die Analyse ergab:

XIX.	0,2762 g	blaue Substanz	gaben	0,0990	CeO ₂ .
XX.	0,2228 g	"	"	0,0803	CeO ₂ .
XXI.	0,3404 g	"	"	0,1227	CeO ₂ .
XXII.	0,2147 g	"	"	0,0781	CeO ₂ .
XXIII.	0,3175 g	"	"	0,2409	BaSO ₄ .
XXIV.	0,3337 g	"	"	0,2461	BaSO ₄ .
XXV.	0,4165 g	"	"	0,3063	BaSO ₄ .
XXVI.	0,2045 g	"	"	0,1513	BaSO ₄ .
XXVII.	0,4107 g	"	"	0,5714	CO ₂ und 0,0759 H ₂ O.

Berechnet für		Gefunden				
$\text{Ce}_2 \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_3 \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_6 \right)_3 = 938,4$		XIX.	XX.	XXI.	XXII.	XXIII.
Ce	29,52	29,16	29,32	29,33	29,60	—
S	10,17	—	—	—	—	10,42
C	38,08	—	—	—	—	—
H	1,92	—	—	—	—	—
		Gefunden				
		XXIV.	XXV.	XXVI.	XXVII.	
Ce	29,52	—	—	—	—	
S	10,17	10,14	10,10	10,16	—	
C	38,07	—	—	—	37,94	
H	1,92	—	—	—	2,07	

In diesem blauen Körper liegt also das basische Salz der 1-8-Oxynaphtalinsulfosäure vor. Der Körper löst sich wie der durch Ammoniumsalmz gefällte in allen Säuren, selbst in Essigsäure und schwefliger Säure mit hellblaurother Farbe, in Kalilauge in hellgelber Farbe, wobei Cerdioxyd theilweise als schweres, weisses Pulver zu Boden sinkt.

Chromotropsaures Cer (1-8-dioxy naphthalin-3-6-disulfosaures Cer),

Die Darstellung des chromotropsauren Cers geschah, weil zahlreiche chromotropsaure Metallverbindungen als Lacke bekannt sind. Allerdings sind es in allen Fällen Doppelverbindungen mit Anilin, p-Nitranilin und Diazokörpern⁶⁾.

Das Salz war aber nur darstellbar durch Aussalzen mit der mindestens drei- bis vierfachen Menge chromotropsauren Natriums aus möglichst concentrirten Ceronitratlösungen; es schied sich in mikrokristallinischen oder amorphen Massen von hell graubrauner Farbe ab. Diese wurden aus Wasser auf starken Zusatz von Alkohol mehrfach umkrystallisirt, bis die angestellte Flammenreaction Abwesenheit von Na erkennen liess. Das so gereinigte Product wurde aus Wasser umkrystallisirt, um Anwesenheit von Krystallalkohol zu vermeiden.

I.	0,3914 g	wasserhaltig gaben	0,1023	CeO ₂ .
II.	0,4321 g	"	0,1132	CeO ₂ .
III.	0,4668 g	"	0,1206	CeO ₂ .
IV.	0,4498 g	"	0,1181	CeO ₂ .
V.	0,3281 g	"	0,3507	BaSO ₄ .
VI.	0,3573 g	"	0,3794	BaSO ₄ .
VII.	0,2998 g	"	0,3208	BaSO ₄ .
VIII.	0,2509 g	"	0,2530	CO ₂ und 0,0521 H ₂ O.

Berechnet für		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ce ₂ [C ₁₀ H ₄ (OH) ₂ (SO ₃) ₂] ₃ + 4aq = 1296					
Ce	21,37	21,23	21,31	21,02	21,35
S	14,73	—	—	—	—
C	27,57	—	—	—	—
H	2,01	—	—	—	—

		Gefunden			
		V.	VI.	VII.	VIII.
Ce	21,37	—	—	—	—
S	14,73	14,69	14,52	14,70	—
C	27,57	—	—	—	27,51
H	2,01	—	—	—	2,31

⁶⁾ D. R. P. 69095 vom 14. Mai 1890; D. R. P. 67563 vom Jahre 1891.

IX.	0,6327 g	verloren bei 195°	0,0319 H ₂ O	und gaben	0,1641 CeO ₂ .
X.	0,7019 g	„	0,0377 H ₂ O	und gaben	0,1836 CeO ₂ .
XI.	0,6533 g	gaben	0,0355 H ₂ O	„	0,1714 CeO ₂ .
XII.	0,6145 g	„	0,0337 H ₂ O	„	0,1609 CeO ₂ .
XIII.	0,3205 g	„	0,0178 H ₂ O	„	0,3521 BaSO ₄ .
XIV.	0,3521 g	„	0,0187 H ₂ O	„	0,3735 BaSO ₄ .

Berechnet für		Gefunden					
Ce ₂ [C ₁₀ H ₄ (OH) ₂ (SO ₃) ₂] ₃	= 1224,4	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
Ce	22,62	22,22	22,49	22,57	22,44	—	—
S	15,66	—	—	—	—	15,46	15,39
4 aq	5,52	5,04	5,37	5,43	5,48	5,55	5,34

Das Salz reagirt sauer, zeigt die bekannten Cerreactionen, giebt beim Schütteln mit salz- oder essigsaurem Benzidin schon in der Kälte einen lackartigen, braunen bezw. federartigen, schwer löslichen, grauweissen Niederschlag. Das Salz zeigte keine besondere Neigung in eine basische Verbindung überzugehen, wie sie für das 1-8-oxynaphtalinsulfosaure Cer charakteristisch ist. Erst nach wochenlangem Stehen der concentrirten Salzlösung nahmen die sich abscheidenden Randkrystalle schwache Blaufärbung an.

Anthrachinonsulfosaures Cer,

Das Salz schied sich aus verdünnten wie aus concentrirten Lösungen in sehr schön ausgeprägten, hellgelbgrünen Blättern von lebhaftem Glanze aus. Es ist sehr beständig, lässt sich demgemäss ausgezeichnet umkrystallisiren und reinigen. Es reagirt kräftig sauer, zeigt die bekannten Cerreactionen und giebt namentlich mit Benzidin, Anilin und Tolidin unlösliche Niederschläge.

I.	0,2695 g,	wasserhaltig,	gaben	0,0431 CeO ₂ .
II.	0,5021 g,	„	„	0,0813 CeO ₂ .
III.	0,6122 g,	„	„	0,0994 CeO ₂ .
IV.	0,6205 g,	„	„	0,1005 CeO ₂ .
V.	0,3521 g,	„	„	0,2301 BaSO ₄ .

VI. 0,3874 g, wasserhaltig, gaben 0,2558 BaSO₄.

VII. 0,2105 g, „ „ 0,3665 CO₂ und 0,0652 H₂O.

Berechnet für

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Ce	13,01	13,17	13,21	13,14	—	—	—
S	—	—	—	—	8,98	9,05	—
C	—	—	—	—	—	—	47,49
H	—	—	—	—	—	—	2,92

VIII. 0,6431 g, bei 187—195° getrocknet, verloren 0,0321 H₂O und gaben 0,1039 CeO₂.

IX. 0,6904 g gaben 0,0359 H₂O und 0,1118 CeO₂.

X. 0,6675 g „ 0,0329 H₂O „ 0,1076 CeO₂.

XI. 0,3897 g „ 0,0196 H₂O „ 0,2561 BaSO₄.

XII. 0,3915 g „ 0,0199 H₂O „ 0,2592 BaSO₄.

Berechnet für

Gefunden

	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Ce	13,83	13,90	13,77	—	—
S	—	—	—	9,51	9,58
3aq	4,99	5,20	4,93	5,03	5,08

Lanthan und Thor lieferten ähnliche Fällungen; aber ein Versuch, das Cerisalz zu erhalten, scheiterte unter tiefgehender Zersetzung des angewandten anthrachinonsulfosauren Natriums.

E. Löslichkeiten der isomeren Cersalze.

Die Löslichkeitsbestimmungen sind in einem Goldschmidt-van 't Hoff'schen Apparate gemacht worden. Dieser gestattete bei verhältnissmässig geringen Salzmenngen genaue Bestimmungen, bot ausserdem den Vorthail, bei zweckmässiger Thermoregulation die Temperaturen auf das Präciseste einzustellen. Die Lösungen sind durchweg, wie aus den Tabellen hervorgeht, bei 15° und 100° sechs Stunden lang mit der Wasserturbine gerührt worden, eine beliebige Menge abgesaugt und diese in der Platinschale gewogen und das aus ihr resultirende Cerdioxyd bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der besprochenen Salze.

	100 g Wasser bei 15° lösen g Salz	100 g Wasser bei 100° lösen g Salz	100 g Methyl- alkohol b. 15° lösen g Salz	100 g Aethyl- alkohol b. 15° lösen g Salz
Naphtalin- β -sulfosaures Cer + 1 aq	0,97	19,60	0,48	0,17
Naphtalin- α -sulfosaures Cer	1,36	27,58	0,71	0,23
Naphtalin-1-5-disulfosaures Cer	0,51	3,88	0,04	0,01
Naphtalin-2-7-disulfosaures Cer	4,00	22,50	0,20	0,18
Naphtalin-2-6-disulfosaures Cer	7,41	24,88	1,86	0,90
Naphtalin-1-6-disulfosaures Cer	31,48	126,60	19,44	9,84
Naphtalin-1-3-5-trisulfosaures Cer	16,41	42,58	0,17	0,03
Naphtalin-1-3-6-trisulfosaures Cer	19,69	58,94	0,22	0,05
Naphtalin-1-3-7-trisulfosaures Cer	26,76	165,42	0,22	0,10
Naphtalin- β -sulfosaures Cer + 2 aq	24,60	411,50	1,36	0,51
1-8-Oxynaphtalinsulfosaures Cer	0,09	Zersetzung unt. Bildg. des blauen Salzes	0,01	0,02
Chromotropsaures Cer	54,11	531,10	3,34	0,62
Anthrachinonsulfosaures Cer	0,17	40,68	0,10	0,02

Die Löslichkeit der Salze ist also gering bei Substituenten der β -Stellung und bei Anwesenheit von mehr als einem Substituenten, bei nahem Zusammenstehen derselben. Selbstverständlich können die einzelnen Gruppen nur unter sich verglichen werden. Andererseits hat es sich gezeigt, dass bei Vermehrung der Sulfogruppen die Löslichkeit rasch zunimmt.

Aus dem Grunde sind hauptsächlich auch die tetrasulfosauren Salze nicht weiter verfolgt.

Von dem sauren naphtalin- β -sulfosauren und dem erhaltenen basischen, vierwerthigen 1-5-disulfosauren Salze konnten Löslichkeitsbestimmungen nicht ausgeführt werden, da sie sich bei allen dahin zielenden Versuchen sofort zersetzten.

Bemerkenswerth ist die Schwerlöslichkeit des anthrachinon-sulfosauren sowie des 1-8-oxysulfosauren Cers, namentlich des basischen Salzes des letztgenannten in alkoholischer und auch wässriger Lösung. Seine völlige Unlöslichkeit und charakteristische Färbung lässt die Verwendung in der Analyse zu.