

Mittheilungen.

233. J. D'Ans: Ueber zwei saure Natriumsulfate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 23. März 1906.)

In den Lehrbüchern und in der Literatur finden sich kurze Angaben über zwei sogenannte »dreiviertelgesättigte« Natriumsulfate, denen die Formeln $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ und $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben werden. Ich habe es unternommen, diese schon über 50 Jahre alten Versuche nachzuprüfen, und möchte hier, nur kurz, die ermittelten Thatsachen erwähnen. Eine ausführlichere Mittheilung erscheint an anderer Stelle.

Sehr leicht ist das $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, das ich Trinatriumhydrosulfat nennen möchte, darzustellen. Dampft man eine Lösung, die äquimolekulare Mengen von Natriumsulfat und Schwefelsäure enthält, ein, so scheiden sich beim Abkühlen schöne, glänzende Nadeln des Salzes aus, die mit einem Gemisch von Alkohol, Wasser und Schwefelsäure, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, vollkommen analysenrein erhalten werden können.

Nach vielen vergeblichen Bemühungen ist auch die Darstellung des Trinatriumhydrosulfat-monohydrats, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gelungen. Man erwärmt eine Lösung, die 16.5 pCt. Schwefelsäure und 35 pCt. Natriumsulfat enthält, auf 30° und trägt allmählich in dieselbe Natriumsulfat und Schwefelsäure ein, im Verhältniss, wie sie im $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthalten sind, also auf 10 g Natriumsulfat etwa 2 ccm concentrirte Schwefelsäure. Diese Lösungen zeigen oft sehr hartnäckige Uebersättigungserscheinungen, sodass oft das Salz garnicht entsteht. Impft man aber die Lösung mit einem Kryställchen, so erfolgt die Bildung äusserst rasch. Es wird wie das anhydrische Salz ausgewaschen und getrocknet. $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stellt schöne, glänzende, rhombische Prismen dar, die an der Luft langsam verwittern.

Im System Wasser-Schwefelsäure-Natriumsulfat wurde die Löslichkeit des Natriumsulfates, in grossen Zügen, bis 25.6 pCt. Schwefelsäure verfolgt. Die Löslichkeit nimmt anfangs sehr rasch zu bis 8.67 pCt. Schwefelsäure (32 pCt. Natriumsulfat), die Zunahme erfolgt dann langsamer bis 15.4 pCt. Schwefelsäure (33.6 pCt. Natriumsulfat), um von da ab langsam abzunehmen.

Es konnte auch noch eine metastabile Lösung untersucht werden, die an Na_2SO_4 und $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ gesättigt ist, und die die grösste

Natriumsulfat-Concentration besitzt, nämlich 34.6 pCt. Natriumsulfat bei 16.35 pCt. Schwefelsäure.

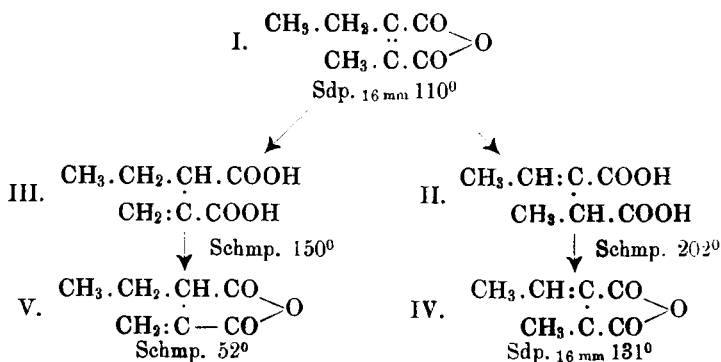
In der ausführlicheren Mittheilung sind auch die Existenzgrenzen der Salze $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, für 25° angegeben.

234. Fr. Fichter und Carl Schlaepfer: Notiz über
 α, γ -Dimethyl- und α -Aethyl-Itaconsäure.

(Eingegangen am 17. April 1906.)

Fr. Fichter und E. Rudin¹⁾ erhielten durch Kochen des Aethyl-methyl-maleinsäureanhydrids I mit Natronlauge zwei isomere, zwei-basische, ungesättigte Säuren, die vorläufig als Aethyl-methyl-fumarsäure (Schmp. 202°) und als α, γ -Dimethylitaconsäure (Schmp. 150°) aufgefasst wurden.

Es ist uns gelungen, diese vorläufige Formulierung durch eine bessere zu ersetzen. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht nämlich aus jeder der beiden Säuren das zugehörige, wohlcharakterisirte Anhydrid, das beim Kochen mit Wasser wieder die betreffende Säure zurückliefert. Eine Fumarsäure kann nun kein zugehöriges Anhydrid geben: also müssen beide isomeren Säuren dem Typus der Itaconsäuren angehören, womit auch die grosse Aehnlichkeit im Verhalten der beiden Körper, sowie die Zersetzung beim Schmelzpunkt in bestem Einklang steht. Die Säure vom Schmp. 202° muss dann die wahre α, γ -Dimethylitaconsäure II sein, weil sie auch aus dem Ester der α, γ -Dimethylparaconsäure durch die Natriumäthylatreaction entsteht; die Säure vom Schmp. 150° aber erscheint als die isomere α -Aethylitaconsäure III, entstanden durch Verschiebung der doppelten Bindung nach der anderen Seite.



¹⁾ Diese Berichte 37, 1617 [1904].