

heisser Schwefelsäure aufgelöst. Die beim Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Auswaschen mit Wasser in reiner Natronlauge gelöst, aus der Lösung das Corallin mit Salzsäure ausgefällt und hierauf so lange ausgewaschen bis es frei von Chlor und Schwefel war. Die im Exsiccator getrocknete Substanz verlor bei 100° nichts an ihrem Gewicht, bei 135° sinterte sie zu einer harzartigen Masse mit prachtvoll grünem Reflex zusammen, wiederum ohne dabei etwas an Gewicht zu verlieren. Von den vielen übereinstimmenden Analysen der im Exsiccator getrockneten Substanz, will ich nur folgende 2 erwähnen:

0.2465 Grm. Substanz lieferten	{	0.104 H ₂ O =	4.69 pCt. H
	{	0.6265 CO ₂ =	69.31 pCt. C
0.2905 - - - - -	{	0.123 H ₂ O =	4.70 pCt. H
	{	0.738 CO ₂ =	69.28 pCt. C

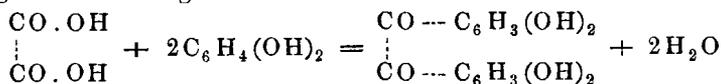
Die Formel C₁₄H₁₀O₄ verlangt 69.42 pCt. C und 4.13 pCt. H. Erwähnen will ich noch, dass H. Fresenius bei der Analyse seines krystallisirten Corallins darin 69.1 pCt. Kohlenstoff fand, was mit meinen Angaben ziemlich gut stimmt, dagegen findet er den Wasserstoffgehalt etwas höher, als ich (5.35 pCt. H). Dagegen verlangt die bisher angenommene Formel für das Corallin C₂₀H₁₄O₃ 79.47 pCt. C und 4.64 pCt. H. Eine eingehendere Untersuchung des Corallins habe ich indessen unterlassen, da wir ja in Kürze wichtige Aufschlüsse über die Bestandtheile dieses Körpers von Zulkowsky (d. Ber. XI, 390) zu erwarten haben. Ich halte es aber trotzdem nicht für unwichtig, meine Beobachtungen über den Verlauf der Reaction selbst mitzutheilen.

Dresden, Analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

287. P. Gukassianz: Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Nach den Beobachtungen, welche ich über die Bildung des Corallins gemacht hatte, schien es mir von hohem Interesse festzustellen, in welcher Weise die Oxalsäure auf die Resorcinsulfosäure einwirken werde. Bei der bekannten Thatsache, dass die Resorcinphtaleine sich viel leichter bilden und auch viel beständiger sind, als die Phenolphtaleine, musste ich erwarten, dass die Bildung des Resorcin-Corallins einen viel glatteren Verlauf nehmen würde und zwar nach folgender Gleichung:



(die Arbeit war schon im Gange, bevor Claus seine Publication über denselben Gegenstand machte) (d. Ber. X, 1305).

Ich erwärmte in einem Kolben 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. krystallisirte Oxalsäure mit der angewendeten Oxalsäure gleichen Gewichtsmenge conc. Schwefelsäure auf 120° . Nach kurzer Zeit trat eine lebhaft Reaction ein, die Temperatur im Innern des Kolbens stieg auf 130° , die Masse bräunte sich, blähte sich auf und erstarrte nach 4—5 Stunden vollkommen. Um festzustellen, was für Gase bei der Reaction entweichen, wurden folgende Versuche angestellt, wobei die Bestimmung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in derselben Weise vorgenommen wurde, wie ich sie bei der Corallinreaction beschrieben habe.

I. 2.0815 Grm. Resorcin und 1.3425 Grm. krystallisirte Oxalsäure wurden zu dem Versuch verwandt; es traten während der Reaction 0.053 Grm. freie Kohlensäure auf, welche aus 0.151 Grm. freie Kohlensäure auf, welche aus 0.151 Grm. Oxalsäure entstanden sein müssen. Es sind also 1.1915 Grm. Oxalsäure direct mit dem Resorcin in Reaction getreten.

II. Bei Anwendung von 2.2035 Grm. Oxalsäure auf 3.42 Grm. Resorcin, entwichen 0.1015 Grm. CO_2 entsprechend 0.288 Grm. Oxalsäure, also waren 1.9155 Grm. Oxalsäure in die Reaction eingetreten.

III. 3.455 Grm. Resorcin und 2.0665 Grm. Oxalsäure mit Schwefelsäure erhitzt lieferten 0.078 Grm. CO_2 entsprechend 0.221 Grm. Oxalsäure direct mit Resorcin verbunden.

Nach den 3 Bestimmungen ist das Verhältniss der direct in die Reaction eintretenden Oxalsäure zu der angewendeten Menge Resorcin fast ganz genau das von 1 Mol. Oxalsäure zu 2 Mol. Resorcin. Nimmt man aber genau auf 2 Mol. Resorcin 1 Mol. Oxalsäure, so werden demnach geringe Mengen Gas frei, indem beim Erwärmen stets etwas Resorcin in die oberen Theile des Kolbens sublimirt, welches dadurch ausser Reaction tritt. Dagegen bei Anwendung von einem kleinen Ueberschuss von Resorcin gelingt es bei vorsichtigem Erwärmen die Reaction so einzuleiten, dass gar kein Gas frei wird.

Folgende 2 Versuche dienten zur Feststellung der Menge des Kohlenoxyds, welche bei der Reaction frei auftritt.

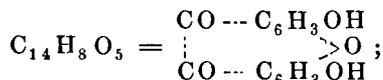
I. 3.0945 Grm. Resorcin und 1.8405 Grm. Oxalsäure lieferten 67.8 Cc. CO bei 21° und 708.2 Grm. $\text{B} = 0.07$ Grm. CO, welche Menge 0.315 Grm. Oxalsäure entspricht. Bei der Reaction theiligten sich also 1.5255 Grm. Oxalsäure.

II. Bei Anwendung von 2.941 Grm. Resorcin und 1.7792 Grm. Oxalsäure werden 43.3 Cc. CO 24° und 708.2 Grm. $\text{B} = 0.045$ Grm. CO frei, entsprechend 0.202 Grm. Oxalsäure. 1.5772 Grm. Oxalsäure sind also mit 2.941 Grm. Resorcin direct in Verbindung getreten. Auch bei diesen 2 Bestimmungen ist das Verhältniss von Resorcin zu der

nicht in CO und CO₂ zersetzten Menge Oxalsäure gleich 2 Molekülen zu 1 Molekül.

Nach der Reaction stellt der Kolbeninhalt eine dunkelbraune, feste Masse dar, die zur Reinigung zuerst so lange mit Wasser gekocht wurde, bis sie frei von Schwefel- und Sulfosäuren war. Dann wurde die Substanz in Kalilauge aufgelöst; die Lösung erfolgte mit dunkelbraunrother Farbe und zeigte nach starkem Verdünnen eine moosgrüne Fluorescenz. Beim Neutralisiren der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure schied sich ein braunrother, amorpher Niederschlag aus. Die Versuche, diese Substanz nach dem Reinigen und Trocknen durch verschiedene Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen, schlugen bis jetzt fehl, dabei wurde aber festgestellt, dass sich in heissem Alkohol nur ein Theil des Farbstoffes löste, während ein kleiner Theil dann ungelöst blieb; nach dem Abfiltriren stellte derselbe einen hellgelben, amorphen, am Filter haftenden Körper dar, der sich sehr leicht in Kalilauge löste und dabei eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigte, während der in Alkohol lösliche Theil des Farbstoffes nach dem Verjagen des Alkohols eine dunkelbraune Masse bildete, welche sich auch leicht in Kalilauge löste, aber nicht mit gelbrother sondern mit brauner Farbe und ohne dabei im geringsten zu fluoresciren.

Bei der Analyse der beiden gereinigten Farbstoffe, ergab sich, dass diese Körper dieselbe Zusammensetzung haben. Die Resultate der Analysen bestätigen aber nicht die oben angegebene Formel C₁₄H₁₀O₆, sondern sie stimmen sehr gut mit der Zusammensetzung



so dass also anstatt des erwarteten Körpers sich ein Anhydrid desselben bildet. Von den vielen gut übereinstimmenden Analysen, die ich ausgeführt habe, sollen nur folgende als Beleg dienen:

A) Analysen des in Alkohol unlöslichen Theils der Substanz:

1)	0.341	Substanz liefern	{	0.099 H ₂ O = 3.22 pCt. H
				0.8165 CO ₂ = 65.33 pCt. C
2)	0.281	-	{	0.085 H ₂ O = 3.35 pCt. H
				0.6725 CO ₂ = 65.3 pCt. C.

B) Analysen des in Alkohol löslichen Theils:

1)	0.3493	Substanz liefern	{	0.1115 H ₂ O = 3.5 pCt. H
				0.8405 CO ₂ = 65.62 pCt. C
2)	0.3372	-	{	0.101 H ₂ O = 3.33 pCt. H
				0.814 CO ₂ = 65.77 pCt. C.

Die Formel C₁₄H₈O₅ verlangt 65.62 pCt. C und 3.12 pCt. H.

Beide Körper zeichnen sich durch ihre Hygroskopicität aus, so dass sie erst bei 130—135⁰ vollständig wasserfrei zu erhalten waren; beide liefern auch charakteristische Brom- und Nitroderivate mit deren Untersuchung ich bis zur Stunde noch nicht zum Abschluss gelangt bin. Bemerken will ich noch, dass die Farbstoffe auch entstehen, wenn man als wasserentziehendes Agens Glycerin oder Phosphorpentoxyd anstatt Schwefelsäure anwendet.

Dresden, Analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

298. C. Fahlberg und M. W. Iles: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefel.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird Schwefel mit einem Alkali geschmolzen, so entsteht nach älteren Angaben ¹⁾ nur die Verbindung des Schwefelmetalls, während nach neueren Angaben ²⁾ bei dieser Reaction unterschwefligsaures Salz und Schwefelalkali gebildet wird.

Unsere Erfahrungen, die wir im hiesigen Laboratorium sammelten, zeigten, dass wenn ein Ueberschuss an Alkali zugegen, das hinreichend geschmolzen wurde, der Schwefel sich vollständig in schwefligsaures Salz und nicht in unterschwefligsaures Salz und Schwefelalkali umsetzt. War der Ueberschuss an Alkali grösser als die Bildung des schwefligsauren Salzes erforderte, so wurde ein Gemisch von schwefligsaurem und schwefelsaurem Salz beobachtet.

Niedere Oxydationsstufen des Schwefels und Schwefelalkali konnten aus dem Grunde nicht anwesend gewesen sein, da die Schmelze nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure weder Schwefel nach längerem Stehen ausschied, noch Schwefelwasserstoff ausgab.

Aus dieser interessanten Thatsache durften wir schliessen, unter Anwendung eines das schwefligsaure Salz vollständig oxydirenden Mittels schwefelsaures Salz als Endreaction zu erhalten, was sich auch bei Anwendung von Brom in der That bestätigte. Es wurde hierzu Brom gewählt, weil es Chlor gegenüber viele Vorzüge besitzt: es ist leicht im flüssigen Zustande käuflich zu beziehen, seine wässrige Auflösung enthält annähernd 3 pCt. Brom, während Chlor erst Apparate zu seiner

¹⁾ Berzelius, Jahres-Ber. Jahrg. 5, S. 94; Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie Bd. I, S. 502.

²⁾ O. Döpping, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 174; F. Kessler, daselbst Bd. LXVIII, S. 231; C. F. Capaun, Journ. f. pract. Chem. Bd. XXI, S. 310; H. Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 95; H. Fleck, Jahres-Ber. d. Chem. Jahrg. 1862, S. 664; Deutsche Industrie-Zeitung 1862, No. 42; Dingl. pol. Journ. CLXVI, S. 353; Graham-Otto's Lehrbuch der Chem. Bd. I, S. 587.