

Genauere Details über die einzelnen Indicatoren mit Beleganalysen folgen in Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chemie.

Die untersuchten Farbstoffe verdanke ich der Güte der HHrn. Dr. Caro und Dr. O. Witt.

München im Juli. Laboratorium der techn. Hochschule.

370. Oscar Miller: Ueber den Nachweis der freien Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen des Hrn. Wieland habe ich versucht, die Azofarbstoffe zum Nachweis der freien Schwefelsäure neben Thonerdesulfat zu benutzen, denn Jedermann weiss, dass es für den Papierfabrikanten von grosser Wichtigkeit ist, die Anwesenheit von freier Schwefelsäure zu constatiren. Dieselbe zerstört nicht nur das Ultramarin, sondern scheidet auch, wenn in nennenswerthen Quantitäten vorhanden, aus dem Leim feine Harztheilchen aus, die im Papier, als durchsichtige Flecken erscheinen.

Lunge hat, wie es scheint, die von von Miller angegebene Reaction des Tropäolins 00 auf den Nachweis der freien Schwefelsäure in der schwefelsauren Thonerde angewendet (chem. techn. Repertorium 1878, p. 439; Chem. Industrie I, 415). Nähere Angaben von ihm hierüber sind mir jedoch nicht bekannt geworden. Ich habe das Verhalten von Tropäolin, Methyl- und Aethylorange mit den bisher vorgeschlagenen Reactionen des Blauholzes (Giseke, Dingler's Journal 183, 43; Zeitschrift für analytische Chemie VI, 253; Feichtinger, Dingler's Journal 247, 218—220), des Ultramarinpapiers (Stein, Zeitschr. für analyt. Chemie V, 289) u. s. w. verglichen.

Meine Versuche haben ergeben, dass unter allen bekannten Reactionen die des Methylorange nicht nur den sichersten Nachweis, sondern auch die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde gestattet.

Ich konnte mit diesem Indicator noch 0.01 g freie Säure im Liter (neben 0.6450 g schwefelsaurer Thonerde) und sogar die Dissociirung der schwefelsauren Thonerde beim Kochen ihrer wässerigen Lösung nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung der freien Säure zog ich diese von der schwefelsauren Thonerde kalt mit Alkohol aus, verdampfte den alkoholischen Auszug auf dem Wasserbade bei sehr kleiner Flamme

bis beinahe zur Trockne ¹⁾, nahm mit kaltem Wasser auf und titrirte mit $\frac{1}{10}$ Norm. Aetzkali und -Säure auf Rosa.

0.7 g reines neutrales $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gelöst in 8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure, wurden mit Alkohol gefällt und ausgewaschen, das Filtrat abgedampft, mit Wasser aufgenommen und titirt. Zur Neutralisirung der freien Säure waren 7.9 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali erforderlich. Drei ausgeführte Analysen einer Thonerde des Handels ergaben 1.80 pCt., 1.90 pCt. und 1,87 pCt. freie Säure.

Tropäolin wird durch neutrale schwefelsaure Thonerde nicht verändert, ist dagegen gegen freie Säure zu unempfindlich. •

Aethylorange ist gegen freie Säure am empfindlichsten, wird aber auch schon durch neutrale schwefelsaure Thonerde rosa gefärbt, so dass die weitere Veränderung durch freie Säure nicht mehr deutlich erkennbar ist.

Methylorange ist desgleichen ausserordentlich empfindlich gegen freie Säure, wird aber durch reine neutrale schwefelsaure Thonerde nicht rosa, sondern nur orange gefärbt, so dass die Veränderung in rosa durch freie Säure leicht zu erkennen ist.

Die übrigen bisher angewendeten Reaktionen eignen sich weniger gut.

Die Reaktion von Giseke mit Blauholzabkochung hat den Fehler, dass sie nicht augenblicklich, sondern erst nach 2—3 Minuten eintritt.

Die Stein'sche Probe mit Ultramarinpapier ist zu unempfindlich.

Der Nachweis durch Abdampfen mit Zuckerlösung auf dem Wasserbade ist wegen der, wenn auch in sehr geringem Maasse auftretenden, Dissociirung ein unsicherer.

Genauere Details werde ich an anderer Stelle folgen lassen.

München. Mitte Juli 1883. Chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

371. S. Gabriel: Ueber die Constitution einiger Derivate der Phtalylessigsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXX.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Je nachdem in der Phtalylessigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$, der Complex $(\text{CH COOH})^{\text{II}}$ an zwei oder an einem Atom Kohlenstoff gebunden ist, werden sich in ungezwungener Weise für die Benzoylessigcarbon-säure und die Acetophenoncarbonsäure entweder die unter I. oder die unter II. befindlichen Formeln ergeben:

¹⁾ Stark alkoholische Lösungen lassen sich nämlich mit Methylorange nicht titiren.