

ca. 45 Grad gegen die Horizontale geneigt ist. Bei geeigneter Beleuchtung wird man sodann den Moment des Schmelzens im Spiegel sehr wohl erkennen und gleichzeitig ein in das Bad eingesenktes Thermometer bequem verfolgen können.

Lässt man das Gefäss *B* leer und verschliesst selbiges in passender Weise etwa durch einen grossen Kork, so erhält man ein Luftbad von aussergewöhnlicher Constanz und Gleichmässigkeit, welches das bisher in dieser Beziehung mit Hilfe von Thermoregulatoren Erreichte (wenigstens soweit es höhere Temperaturen betrifft) sehr erheblich übertreffen dürfte und in Bezug auf Zuverlässigkeit der Funktionirung sowie Sicherheit und Schnelligkeit der Einstellung nichts zu wünschen übrig lässt.

Hinsichtlich der Grösse, Form und Gestalt lässt sich der Apparat leicht der näheren Bestimmung anpassen. Handelt es sich nur um Temperaturen bis zu 170—180 Grad, so genügt es, wenn derselbe aus Weissblech hergestellt, gut gefalzt und weich gelöthet wird, so dass der Preis desselben ein geringer bleibt. Kommen dagegen höhere Temperaturen in Betracht, so muss der Apparat hart gelöthet sein und damit steigt der Preis desselben erheblich.

Berlin, den 8. April 1885.

222. C. Graebe: Ueber β -Sulfophtalsäure.

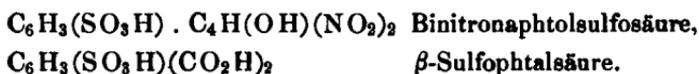
(Eingegangen am 15. April.)

Bei einer in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung über Naphtolgelb *S.* hatte Lauterbach¹⁾ vor einigen Jahren gefunden, dass die Binitronaphtolsulfosäure bei der Oxydation keine Phtalsäure liefert, er hatte aber damals nicht festgestellt, welches Produkt bei dieser Oxydation entsteht. In der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wurde diese Reaktion genauer verfolgt und gelangten die Herren Fr. Müller und R. Laiblin zur Entdeckung einer Sulfosäure, welche sich in eine Fluoresceïnsulfosäure und in Eosine verwandeln lässt.

Die analytische Untersuchung dieser Sulfosäure bot Schwierigkeiten, da sie syrupförmig erhalten wurde und nur schlecht krystalli-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2028.

sirende Salze lieferte. Das Barytsalz gab Zahlen, die es zweifelhaft erscheinen liessen, ob die Säure als Sulfophtalsäure oder Oxysulfophtalsäure aufzufassen sei. Aus der Zusammensetzung der Fluoresceinsulfosäure, die leichter zu krystallisiren ist, folgt aber, dass das Oxydationsprodukt der Binitronaphtolsulfosäure, deren Kalisalz das Naphtolgelb S. bildet, der Hauptmenge nach aus Sulfophtalsäure besteht. Bestätigt wird dies noch durch das Verhalten derselben in der Natronschmelze. Es entsteht β -Oxyphtalsäure. Obige Sulfosäure ist daher β -Sulfophtalsäure und es wird durch dieses Resultat die in der Arbeit von Lauterbach ausgesprochene Ansicht, nach der in der Binitronaphtolsulfosäure die Gruppe SO_3H in dem einen Kern und das Hydroyl und die Azotyle in dem anderen enthalten sind, bestätigt.



Eine frühere Mittheilung über diese Säure war unterblieben, da von Seiten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik erst festgestellt werden sollte, ob eine praktische Verwendung der aufgefundenen Reaktionen sich ergeben würde.

Die aus der Sulfosäure dargestellten Farbstoffe haben einen technischen Werth nicht erlangt, ich theile daher jetzt die wesentlichsten Resultate über β -Sulfophtalsäure mit.

Das Kalisalz derselben ist inzwischen auf einem anderen Wege von Remsen und Comstock¹⁾ erhalten worden. Diese Chemiker erhielten dasselbe bei der Oxydation von β -Naphtalinsulfamid. Was bisher von denselben mitgetheilt ist, ermöglicht es nicht die Säuren aus Binitronaphtolsulfosäuren und aus β -Naphtalinsulfamid zu vergleichen. Da aber nur zwei Sulfophtalsäuren möglich sind und aus α -Naphtalinsulfamid nach Remsen und Comstock eine Sulfophtalsäure entsteht, die in α -Oxyphtalsäure übergeht, so ist es wohl als sicher anzunehmen, dass obige β -Sulfophtalsäure dem β -sulfophtalsäuren Kali von Remsen und Comstock entspricht.

Zur Darstellung der β -Sulfophtalsäure wird die wässerige Lösung der Binitronaphtolsulfosäure auf dem Wasserbad erwärmt und mit Salpetersäure von 1.3 sp. Gew. versetzt. Die Reaktion vollzieht sich rasch unter Aufschäumen. Es ist, wie auch aus der Zusammensetzung sich ergibt, verhältnissmässig nur wenig Salpetersäure zur Oxydation erforderlich. Die Sulfophtalsäure hinterbleibt als hellgelb gefärbter Syrup, der auch nach längerer Zeit nicht krystallisirt. Er löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2296.

Zur Trennung von geringen Mengen Schwefelsäure und Oxalsäure verwandelt man die Säure in das Barytsalz. Letzteres ist schwierig zu krystallisiren und bleibt leicht gelblich gefärbt. Bei einer grossen Zahl von Analysen des bei 220—240° getrockneten Salzes wurde meist etwas zu wenig Baryt und Kohlenstoff gefunden. Der Baryumgehalt betrug 44—45 pCt. statt der berechneten Menge von 45.8 pCt. und entsprach so besser dem Barytsalz einer Oxysulfophtalsäure, für welche sich 45 pCt. berechnen.

Bei einer Probe, die wiederholt krystallisirt war und die dann im Kohlensäurestrom bei 260—270° getrocknet wurde, stimmten aber die Zahlen mit den für eine Sulfophtalsäure berechneten, wie Analyse I zeigt. Analyse II entspricht einem Salz, welches im Luftbad bei 250° getrocknet war.

| | Berechnet | Gefunden | |
|----|----------------------------------|----------|------------|
| | für $(C_6H_3(CO_2)_2SO_3)_2Ba_3$ | I. | II. |
| C | 21.41 | 21.67 | 20.83 pCt. |
| H | 0.67 | 1.08 | 0.87 » |
| Ba | 45.82 | 45.42 | 45.02 » |

Das lufttrockene Baryumsalz entspricht in Bezug auf den Baryumgehalt genau einem Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser. Der Kohlenstoffgehalt wurde auch hier etwas zu gering gefunden.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|----|--|----------|-------|---------|
| | für $(C_6H_3(CO_2)_2SO_3)_2Ba_3 + 2H_2O$ | | | |
| C | 19.96 | 19.30 | 18.71 | — pCt. |
| H | 1.45 | 1.42 | 1.49 | — » |
| Ba | 42.24 | 42.33 | 42.30 | 42.28 » |

Mit obigem Krystallwassergehalt stimmt auch der Gewichtsverlust beim Trocknen des Salzes bis auf 250—270°.

| | Berechnet | Gefunden | |
|------------------|-----------|----------|----------|
| H ₂ O | 7.43 | 7.02 | 7.2 pCt. |

Herrn Réé, der die Untersuchung der β -Sulfophtalsäure auf meine Veranlassung wieder aufgenommen hat, ist nun gelungen die Säure krystallisirt zu erhalten. Die durch genaues Ausfällen des Baryums aus dem Barytsalz gewonnene Säure wurde längere Zeit bei 90—95° getrocknet und so in krystallinischem Zustand erhalten. Der Analyse nach enthält sie 1 Molekül Krystallwasser.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|--|----------|------------|
| | für $C_6H_3(CO_2H)_2 \cdot SO_3H + H_2O$ | | |
| C | 36.36 | 36.38 | 36.28 pCt. |
| H | 3.33 | 3.33 | 2.89 » |

Erwärmt man sie über 100° so geht 1 Molekül Wasser weg, dann bis auf 165° erwärmt trat von Neuem Wasserabspaltung ein und entspricht der Gewichtsverlust einem zweiten Molekül Wasser.

| Berechnet für Verlust von | | Gefunden | |
|---------------------------|-------|----------|-----------|
| 1 Mol. H ₂ O | 6.64 | bei 120° | 6.83 pCt. |
| 2 Mol. H ₂ O | 13.46 | bei 165° | 13.62 » |

Die bei 120° getrocknete Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

| Berechnet für C ₆ H ₃ (CO ₂ H) ₂ SO ₃ H | | Gefunden | |
|---|-------|----------|-------|
| C | 39.02 | | 38.65 |
| H | 2.55 | | 2.58 |

Einer Oxysulfophtalsäure würden nur 37.3 pCt. Kohlenstoff entsprechen.

Fluoresceinsulfosäure.

Die Sulfophtalsäure lässt sich in Fluoresceinsulfosäure verwandeln. Ich habe eine Probe untersucht, die ich Hrn. Dr. Glaser verdanke. Die freie Säure ist in heissem Wasser ziemlich leicht, weniger in kaltem Wasser löslich. Alkohol und Methylalkohol lösen sie leicht, dagegen ist sie in Aether unlöslich. Sie krystallisirt in röthlich gelben Nadeln oder Säulen. Ihre wässrige Lösung ist gelb gefärbt und zeigt nur schwache Fluorescenz. Ihre alkalische oder ammoniakalische Lösung besitzt dagegen dieselbe intensive grüne Fluorescenz wie das Fluoresceïn selbst. Die Färbung der Lösung ist eine Spur röthlicher wie die der alkalischen Fluoresceïnlösungen.

Die bei 100° getrocknete Säure entspricht der Formel einer Sulfosäure des Fluoresceïns.

| Berechnet für C ₂₀ H ₁₁ O ₅ (S O ₃ H) | | Gefunden | |
|--|-------|----------|------------|
| C | 58.25 | 57.80 | 57.51 pCt. |
| H | 2.91 | 2.93 | 3.45 » |
| S | 7.77 | 8.02 | — » |

Eine Oxyfluoresceinsulfosäure würde nur 56.08 pCt. Kohlenstoff und 2.80 pCt. Wasserstoff enthalten.

Die lufttrockene Fluoresceinsulfosäure verliert beim Erhitzen auf 100° 1 Molekül Wasser. Es wurden gefunden 4.3 pCt. Wasser, während sich für 1 Molekül Wasser 4.2 pCt. berechnen. Obige Säure enthält drei leicht durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome. Das durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk und Fällen des in Wasser sehr leicht löslichen Salzes mit Alkohol erhaltene Calciumsalz besitzt eine mennigrothe Farbe. Das bei 100° getrocknete Salz entspricht der Formel (C₁₂H₉SO₃)₂Ca₃.

| Berechnet | | Gefunden | |
|-----------|-------|----------|------------|
| Ca | 12.79 | | 12.82 pCt. |

Oxyphthalsäure und Sulfophthalsäure.

Die Herren Müller und Laiblin haben die Sulfosäure in eine Oxyssäure verwandelt und daraus Eosine dargestellt. Ich habe diese Versuche wiederholt und gleichfalls eine Säure erhalten, welche β -Oxyphthalsäure ist, der aber den Analysen nach eine einbasische Säure vermuthlich eine Oxybenzoësäure beigemengt ist, was noch genauer ermittelt werden soll.

Die Säure wird durch Eisenchlorid gelblich roth gefärbt, schmilzt bei $180-183^{\circ}$ und verwandelt sich in das bei 164° schmelzenden Anhydrid.

| Berechnet | | Gefunden | |
|---------------------------|-------|----------|------------|
| für $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ | | | |
| C | 52.73 | 53.28 | 53.92 pCt. |
| H | 3.29 | 3.51 | 3.60 » |

Analyse des Anhydrids:

| Ber. für $C_8H_4O_4$ | | Gefunden | |
|----------------------|-------|----------|------|
| C | 58.54 | 59.07 | pCt. |
| H | 2.43 | 2.87 | » |

In Uebereinstimmung mit der Annahme, dass der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt von einer Oxybenzoësäure herrühre, ergab das Silbersalz bei einer Analyse (I) zu wenig Silber, während ein anderes Salz, das aus öfters umkrystallisirter Säure dargestellt war, die richtigen Werthe (II) lieferte.

| Berechnet | | Gefunden | |
|----------------------------|-------|----------|------------|
| für $C_6H_3(OH)(CO_2Ag)_2$ | | | |
| Ag | 54.54 | 53.96 | 51.22 pCt. |

Oxyphthalsaures Silber enthält 40 pCt. Silber.

Genf, Universitätslaboratorium.

223. Walther Hempel: Zur Titration der Eisenerze.

(Eingegangen am 15. April.)

Da es bei der Verwendung der Eisenerze für den Hohofenprocess immer auf den Gesamtisengehalt ankommt, so erwächst bei der Analyse derselben gewöhnlich eine gewisse Schwierigkeit daraus, dass die beigemengte Gangart mehr oder weniger eisenhaltig ist, so dass nach dem Behandeln der Erze mit einer Säure, ein die Farbe der Eisenverbindungen zeigender Rückstand bleibt, den man nur durch Aufschliessen mit kohlenurem Natron zur Lösung bringen kann. Bei genauen Analysen findet man sich daher meist in der