wenn das Wasser, in welchem letzteres suspendirt ist, auf 80° erwärmt wird. Der Chlorstrom entführt lange Nadeln von 68° Schmelzpunkt, welche das Chlorür der Sulfotoluolsäure sind, und die Lösung enthält neben ein wenig Schwefelsäure *Sulfochlortoluolsäure*. Letztere bildet einen allmählich krystallisirenden Syrup. Ihr Barytsalz krystallisirt in schönen glänzenden langen platten Nadeln, $C_{14}H_{12}Cl_2BaS_2O_6 + 2H_2O$, die sich wenig in kaltem Wasser lösen.

Toluolsulfür, $\left. \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix} \right\} S$, erhält man durch Destillation der

Bleiverbindung des Toluolsulphydrats, wobei es als gelbliches Oel übergeht. Es riecht entfernt wie Toluolsulphydrat, ist schwerer als Wasser und unlöslich darin, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol und unzersetzt flüchtig. Beim Stehen an der Luft erstarrt es schliesslich zu Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 42° schmelzen und aus $C_{28}H_{28}S_2O$ bestehen. Ob sie ein Gemenge sind, ist unentschieden.

Toluolsulphydrat bereitet man am ausgiebigsten, indem das Sulfotoluolchlorür in Benzol gelöst durch Natriumamalgam in toluolschwefligsaures Natron verwandelt und dieses ohne vorherige Abscheidung des Kochsalzes mit Zink und Schwefelsäure destillirt wird. — Analog ist die Darstellung des Phenylsulphydrats, welche nach Vogt's Verfahren wenig Ausbeute giebt.

LXXIV.

Notiz über „von Pettenkofer's“ Methode der Kohlensäurebestimmung.

Von

Dr. J. Gottlieb.

(A. d. 60. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Juli 1869.)

Die vortreffliche Methode, welche Pettenkofer zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemengen so wie in Brunnen- und Mineralwässern vorgeschlagen und die hier als

bekannt vorausgesetzt werden kann, erleidet hinsichtlich ihrer sonstigen grossen Bequemlichkeit und Genauigkeit dann einen merklichen Abbruch, wenn das dabei angewendete Curcumpapier nicht mit der grössten Vorsicht hergestellt ist und somit nicht den höchst möglichen Grad von Empfindlichkeit zeigt. Auch ist man namentlich bei nahendem Ende des Titrirens, wo es sich nur mehr um 1—2 Zehntel-Milligramme handelt, genöthigt, fast nach jedem Tropfen Säure, der zugesetzt wird, die Reaction mit dem Curcumpapier vorzunehmen, wobei der Abschluss der Bestimmung verzögert wird und die Gefahr nahe liegt, dass die Kohlensäure der Luft mittlerweile eine, allerdings stets nur geringe Menge von Baryt sättigt und der Bestimmung mittelst Oxalsäure entzieht. Bei Gelegenheit von Kohlensäurebestimmungen in einigen Mineralwässern habe ich es deshalb versucht, diesen kleinen Uebelständen abzuhelpen und gefunden, dass man, unter Anwendung gewisser Vorsichten, mittelst Lakmuspigment etwas schneller und mit gleicher Genauigkeit zum Ziele gelangen kann.

Um die hierzu geeignete Lakmustinctur, die sich auch zu anderen analogen Anwendungen sehr empfiehlt, zu bereiten, extrahire ich wiederholt ungelupulverten Lakmus mit 85procentigem Weingeist, bis dieser sich damit nur mehr wenig violett färbt. Die Substanz, welche auf diese Weise aus dem Lakmus entfernt wird, bildet nach dem Verdampfen des Weingeistes im Wasserbade eine dunkelviolette mit einigen Kochsalzkrystallen gemengte, amorphe Masse, die sich zum allergrössten Theile in kaltem Wasser löst, diesem eine violette Färbung ertheilend, welche sich auf Zusatz von Säuren rasch in Zwiebelroth umwandelt, durch Alkalien aber keine wesentliche Veränderung erleidet.

Die zurückgebliebenen Lakmusstückchen werden hierauf mit Wasser behandelt, an welches sie reichlich das in Weingeist unlösliche blaue Pigment abgeben. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist, mit wenig Wasser verdünnt, violettblau gefärbt. Das Violett verschwindet aber bei stärkerer Verdünnung mit Wasser vollständig und macht einem reinen Blau Platz, welches sich mit Säuren zunächst in ein schönes Weinroth, nach

weiterem Zusatz von Säure endlich in helles Zwiebelroth umwandelt.

Letzteres tritt aber erst bei Anwesenheit eines gewissen Ueberschusses der Säure ein. Die concentrirte Lösung des blauen Pigmentes muss nun zum Theil verdünnt und tropfenweise so lange mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt werden, bis sie die weinrothe Färbung angenommen hat, wonach man mit noch unveränderter blauer Lösung vorsichtig die blaue Färbung der gerötheten Flüssigkeit hervorrufft, zu deren richtigen Beurtheilung aber eine kleine Portion, nach dem oben Gesagten, mit ziemlich viel Wasser verdünnt werden muss.

Solche verdünnte Lösungen, welche übrigens noch immer eine ganz entschieden blaue Färbung zeigen, werden schon durch einen Tropfen der nach Pettenkofer's Vorschrift bereiteten Oxalsäurelösung weinroth gefärbt.

Behufs der Bestimmung des bei einer Kohlensäurebestimmung unverbunden gebliebenen Baryts wird von dem, in erwähnter Weise möglichst empfindlich gemachten Pigmente zu einer Menge Wasser, welche etwa das 6—8fache der zum Titriren bestimmten Barytlösung beträgt, so viel zugesetzt, dass die Flüssigkeit deutlich blau gefärbt erscheint. Diese Verdünnung ist nothwendig, weil das Pigment mit concentrirteren Barytlösungen die Abscheidung einer festen, blauen Verbindung des Farbstoffes mit Baryt hervorrufft, welche sich in gehörig verdünnten Lösungen nicht bildet, die zudem noch den Vortheil darbieten, dass sich während des Titrirens kein oder nur sehr wenig oxalsaurer Baryt abscheidet, wodurch die Beurtheilung der Färbung der Flüssigkeit ungemein erleichtert wird.

Beim Titriren hört man mit dem Zusatze der Säure auf, sobald die Flüssigkeit eine weinrothe Farbe angenommen hat, welche nach kurzem Umrühren nicht mehr in Blau zurückkehrt.

Um die Richtigkeit dieses Verfahrens zu prüfen, habe ich je 20 C.C. Barytwasser auf ihren Barytgehalt mittelst Oxalsäure geprüft.

Es wurden bis zum Auftreten der weinrothen Färbung

in drei Versuchen gebraucht 23,9—24,0 und 23,9 C.C. Oxalsäurelösung, im Mittel also 23,9 C.C. Hierauf wurden je 50 C.C. desselben Barytwassers zu drei Bestimmungen des Baryts mittelst Schwefelsäure verwendet, welche I. 0,3126 Grm., II. 0,3115 Grm. und III. 0,3123 Grm. schwefelsauren Baryt lieferten. Aus den mittelst Titriren erhaltenen Resultaten ergibt sich, dass 50 C.C. des fraglichen Barytwassers 0,3161 Grm. schwefelsauren Baryt hätten liefern sollen. Die mittlere Differenz zwischen dem Versuche und der berechneten Menge beträgt demnach 0,004 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0007 Grm. Kohlensäure auf 50 C.C. Barytwasser. Dieser Verlust entspricht der allerdings sehr geringen Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in verdünnter Salzsäure, die bei seiner Fällung in Anwendung kam und lässt die mit Oxalsäure in der angegebenen Weise erlangten Resultate als sehr genau erscheinen.

LXXV.

Laxmannit, ein neues Mineral aus Beresowsk.

Von

A. E. Nordenskjöld.

(A. d. Ann. d. Phys. u. Chem. 136, 299.)

In dem letzten Theile seiner Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie theilt Berzelius die Untersuchung eines neuen Minerals von Beresowsk mit, welches schon zuvor von Vauquelin und Hausmann bemerkt worden war, und von Berzelius nach dem zuerst erwähnten berühmten Chemiker den Namen *Vauqueline* oder, nach einer späteren Schreibart, *Vauquelinit* erhalten hatte. Die untersuchte Stufe enthielt auch Drusen, bekleidet mit kleinen glänzenden Krystallen von dem neuen Mineral; in der obigen Untersuchung wird eine Beschreibung derselben geliefert, welche jedoch höchst unvollständig ist und, wie wir später sehen werden, sich vermuthlich auf einige in der Stufe vorkommende Pseudomorphosen bezieht. Bei einer näheren Prüfung des Vorrathes an