

0,4825 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0195 =
4,1 pC. H₂O.

Die Formel 2 (C₇H₆[NO₂]NaSO₂) + H₂O verlangt 3,9 pC. H₂O.

Trägt man in rauchende Schwefelsäure toluolschweflige Säure ein, so beobachtet man ein eigenthümliches Farbenspiel; die Flüssigkeit wird, indem sich die toluolschweflige Säure löst, roth, blau, dann satt violett; es entwickelt sich SO₂; beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit farblos und es scheidet sich ein harziger Körper aus. Aus der schwefelsauren Lösung kann ein organisches Baryumsalz erhalten werden. Mit dem Studium dieser Reaction sind wir beschäftigt; ebenso behalten wir uns die genauere Untersuchung der aus toluolschwefliger Säure durch N₂O₃ entstehenden Producte vor.

Schließlich mag noch erwähnt werden, dafs wir mit Versuchen beschäftigt sind, aus der toluolschwefligen Säure, in derselben Weise, wie man die schweflige Säure in Unterschwefelsäure überführt, durch Einwirkung von Mangansuperoxyd eine dieser Säure entsprechende Verbindung darzustellen.

47) Ueber die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen mit chromsaurem Kupfer;
von *Denselben*.

Die für diese Arbeit nöthigen Schwefelbestimmungen haben wir, was zulässig war, durch Glühen der organischen Substanz mit chromsaurem Kupfer ausgeführt.

Wir stellten uns das chromsaure Kupfer aus *völlig schwefelfreiem* saurem chromsaurem Kalium durch Fällung der

Lösung desselben mit reinem salpetersaurem Kupfer dar. Der braune Niederschlag wurde durch Decantiren und zweimaliges Auswaschen mit Wasser von der größten Menge salpetersauren Kaliums getrennt. Länger auszuwaschen ist nicht rathsam, da die Verbindung unter Verlust von Chromsäure dabei stets basischer wird *). Zur Bestimmung wurde das Salz bei 100° getrocknet. Die Ausführung derselben geschieht in bekannter Weise in einem böhmischen Rohre; jedoch sind folgende Vorsichtsmafsregeln nicht aufser Acht zu lassen :

1) Man erhitze den vordersten Theil der Röhre nur so stark, dafs sich kein Wasser ansammeln kann, da wie bekannt bei starkem Glühen das schwefelsaure Kupfer Schwefelsäure verlieren kann.

2) Man schreite recht langsam mit dem Verbrennen der Substanz von vorne nach hinten vor und nehme ein recht geräumiges Verbrennungsrohr, in welchem man einen weiten Gang zum Entweichen der Gase frei läfst. Da die Verbrennung ziemlich lebhaft vor sich geht, so kann, wenn diese Vorsichtsmafsregeln nicht eingehalten werden, leicht Substanz aus dem Rohre geschleudert werden. Die zu verbrennende organische Substanz darf endlich nicht mit einer zu kleinen Menge chromsauren Kupfers gemengt werden.

Der Inhalt des Rohres, ein Gemenge von Kupferoxyd, Chromoxyd, chromsauren und schwefelsauren Kupfers, wird nach der Verbrennung mit Salzsäure übergossen und, ohne vom Ungelöstbleibenden vorher abzufiltriren, mit Alkohol längere Zeit erwärmt, um die vorhandene Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Hat die Flüssigkeit eine rein grüne

*) Aus den von Chromsäure stark gelb gefärbten Waschwassern stellten wir uns durch Fällung mit Bleizucker chromsaures Blei dar.

Färbung angenommen, so filtrirt man vom Ungelösten ab und fällt das heifse Filtrat mit Chlorbaryum.

Die Methode gewährt folgende, wie uns scheint nicht unerhebliche Vortheile :

1) Da das chromsaure Kupfer eine bedeutende Menge wirksamen Sauerstoffs enthält, so findet mit einer verhältnißmäßig geringen Menge eine raschere und vollständigere Verbrennung der organischen Substanz, des Schwefels derselben zu Schwefelsäure statt, als bei Anwendung einer Mischung von Soda und Salpeter.

2) Bei der Bestimmung werden die Glasröhren nicht angegriffen; man umgeht also das zeitraubende Eindampfen des in Salzsäure gelösten Röhreninhaltes, welches zur Entfernung der Kieselsäure bei Anwendung von Soda und Salpeter unumgänglich nöthig ist.

3) Da in der Mischung keine oder nur Spuren von salpetersauren Salzen vorkommen, so fällt das schwefelsaure Baryum frei von salpetersaurem Baryum aus.

Die ganze Bestimmung kann, wenn man zweckmäßig, d. h. ohne zu große Mengen von Flüssigkeit anzuwenden, arbeitet, bequem in 3 bis 4 Stunden zu Ende geführt werden. Vor den sonst ausgezeichneten Carius'schen Methoden hat dieses Verfahren, wie uns dünkt, den Vortheil, dafs es leichter auch von dem Ungeübteren und sicherer zu handhaben ist und deshalb dann angewandt zu werden verdient, wenn man nur über geringe Mengen von Material zu verfügen hat.

Greifswald, im Juli 1867.
