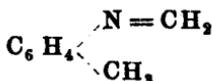




Methyltoluidin.



Methylentoluidin.



Indol.

Ob diese Anschauungen richtig und praktisch verwerthbar sind, darüber mögen spätere Versuche, die ich mir vorbehalte, entscheiden. Für heute will ich noch das Verhalten dieser Derivate des Toluidin gegen Eisenchlorid erwähnen. Isoformotoluid scheint weder in der Kälte noch beim Erhitzen davon angegriffen zu werden. Formotoluid dagegen verhält sich dem Toluidin durchaus ähnlich, während der Körper  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$  in der Kälte von Eisenchlorid nur sehr langsam verändert wird. Ich habe schliesslich auch das Verhalten von salzsaurem Orthoamidoäthylbenzol gegen Eisenchlorid untersucht und gefunden, dass ein violettes Pulver gebildet wird, welches sich in Anilin beim Erhitzen mit blauer Farbe löst. Ueber die Zusammensetzung will ich mich aber hier noch nicht aussprechen.

Nachdem ich mich sonach überzeugt hatte, dass die Bildung solcher neutralen Farbstoffe durch Eisenchlorid eine ziemlich allgemeine Reaction sei, hat es mich natürlich interessirt, das Verhalten des Indols gegen Eisenchlorid kennen zu lernen und habe ich mir zu diesem Zweck Indol aus Eiweiss mittelst Pankreas dargestellt. Dasselbe wurde durch Eisenchlorid ziemlich rasch verändert, es entstand ein dunkles Pulver, welches durch Aether von Indol befreit wurde und dann eine graugrüne Farbe hatte. Dasselbe löst sich in Anilin mit brauner Farbe und ist nicht flüchtig. Es ist also keinesfalls Indigo. Ob ich nicht durch eine Modification des Verfahrens doch noch zum Ziel gelange, darüber werde ich später berichten, und hier nur noch meiner Ueberzeugung Ausdruck verleihen, wonach es möglich werden wird, aus Orthotoluidinderivaten zum Indigblau zu gelangen.

### 293. H. Weidel und M. v. Schmidt: Ueber eine Modification der Sauer'schen Schwefelbestimmungs-Methode.

Der kaiserl. Akademie zu Wien vorgelegt am 11. Mai.

(Eingegangen am 9. Juni.)

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen haben den Nachtheil, nicht von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein und liefern namentlich bei den Salzen der höheren sulfirten aromatischen Säuren häufig nur annähernde Resultate.

So wird bei den von Liebig, Kolbe, Debus, Russel, Carius etc. empfohlenen Methoden<sup>1)</sup>, die sich alle auf die Umwand-

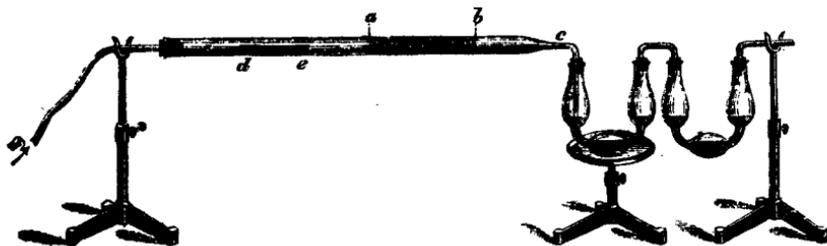
<sup>1)</sup> Siehe Fresenius, Lehrbuch der analytischen Chemie, 6. Auflage, 2. Band, Seite 78.

lung des Schwefels in Schwefelsäure unter dem Einflusse oxydirender Agentien gründen, der Schwefelgehalt fast immer zu klein gefunden, weil sich hierbei leicht ein Theil des Schwefels der vollständigen Oxydation entzieht, ein Uebelstand, der sich bei den sulfosauren Salzen der aromatischen Verbindungen in besonders auffallender Weise fühlbar macht.

Nach der Methode von Warren und Sauer, bei welcher der Schwefel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom oxydirt wird, sowie nach der von Mixter, wo die Verbrennung im Sauerstoff und Bromdampf erfolgt, wird dieser Fehler allerdings vermieden. Beide haben aber den Nachtheil, dass bei den Salzen der Sulfosäuren auch im Rückstande eine Schwefelsäurebestimmung vorgenommen werden muss, die wieder eine Fehlerquelle einschliesst, da das zu Beginn der Verbrennung gebildete schwefligsaure Salz nur sehr schwierig vollständig in das schwefelsaure übergeht.

Wir sind diesem Uebelstande dadurch begegnet, dass wir das Sauer'sche Verfahren in nachstehender Weise modificirten.

Eine Verbrennungsröhre von beiläufig 80 Ctm. Länge wird vorn ziemlich lang ausgezogen, rechtwinklig umgebogen und mit einer Schichte (*a b*) von Platinmohr, platinirtem Asbest oder platinirtem Bimstein in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise gefüllt.



Der abgebogene Röhrentheil wird mit einem Peligot'schen Apparat derart verbunden, dass die Spitze des Rohres bis unter die Kugel desselben reicht. Zur grösseren Sicherheit verwendet man zwei Peligot's, die man mit Bromwasser füllt.

Die Substanz kommt, wenn sie nicht ein Bleisalz oder dergleichen ist, in einem Platinschiffchen zur Verbrennung, und wird, nachdem sie getrocknet und gewogen wurde, mit der fünf- bis sechsfachen Menge geschmolzener Borsäure überdeckt.

Der Vortheil dieser Methode besteht nun einerseits darin, dass durch die Borsäure bei starker Glühhitze die schweflige und Schwefelsäure vollständig ausgetrieben wird und dass andererseits unter Anwendung von Platinmohr die Oxydation sowohl der schwefligen Säure, als auch der stets entstehenden, theerigen, die Flüssigkeiten in der Vorlage verunreinigenden Produkte eine vollständige ist. Der Platin-

mehr (platinirte Bimstein etc.) zeigt nämlich die bemerkenswerthe Eigenschaft nicht nur bei niederer, sondern auch bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff zu absorbiren (während bei Mitteltemperaturen dies weniger der Fall ist, wie man sich durch den Versuch leicht überzeugen kann).

Dieser bei heller Rothglut zurückgehaltene und gewissermassen condensirte Sauerstoff ist es nun, der unter den gegebenen Umständen die vollständige Oxydation bewirkt. Die Füllung der Peligot'schen Apparate mit Bromwasser erscheint in der That als eine nahezu überflüssige Vorsicht, denn wir haben bei einzelnen Bestimmungen reines Wasser vorgeschlagen und ebenfalls sehr gut stimmende Zahlen erhalten. Nur bei sehr schwefelreichen Verbindungen dürften geringe Mengen von schwefliger Säure in die Vorlage gelangen.

Nachdem das Schiffchen in die Röhre eingeschoben ist, wird der vordere Theil derselben zum Glühen gebracht und hierauf die Substanz, über welche man einen langsamen Strom von Sauerstoff streichen lässt, von *d* nach *e* vorwärts schreitend (siehe die Zeichnung) allmählig erhitzt. Beim Verbrennen der Substanz bildet sich zunächst schweflige Säure, welche durch den Sauerstoff unter Vermittlung des glühenden Platins zu Schwefelsäure oxydirt wird. In der Vorlage entwickeln sich bald dicke, weisse Nebel von Schwefelsäureanhydrid, welche rasch absorbirt werden, während gleichzeitig das vorgeschlagene Bromwasser die Oxydation der etwa mit übergehenden Spuren von schwefliger Säure vervollständigt.

In dem Masse, als die Bildung der Schwefelsäure abnimmt, schreitet man mit dem Erhitzen vorwärts, welches so lange fortgesetzt wird, bis die Entwicklung der weissen Dämpfe aufhört und die im Schiffchen geschmolzene Masse ruhig fliesst und keine Glasbläschen mehr aufwirft.

Ist dieser Punkt erreicht, so verdrängt man mit Luft den Sauerstoff und sprengt das ausgezogene Röhrenstück, in welchem noch etwas Schwefelsäure zurückgeblieben sein kann, durch Aufgiessen eines Tropfens Wasser bei *c* ab.

Man vereinigt nun die bromhaltigen Flüssigkeiten beider Apparate, wäscht diese, sowie das abgesprengte Röhrenstück gut aus und fällt in gewöhnlicher Weise nach dem Verjagen des Broms und erfolgtem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Chlorbarium.

Das zur Verbrennung verwendete Rohr wird, ohne es erst zu entleeren, wie früher ausgezogen und kann zu wiederholten Malen benutzt werden.

Der Rückstand im Schiffchen enthält, wie wir uns immer überzeugen konnten, keine Schwefelsäure, vorausgesetzt, dass eine hinreichende Menge Borsäure zur Anwendung kam und das Glühen lange genug fortgesetzt wurde. Löst man ihn in Salzsäure, so entsteht durch

Chlorbarium selbst nach langem Stehen keine Spur einer Trübung, ebensowenig konnte schweflige Säure nachgewiesen werden. Offenbar findet bei der Verbrennung in der beschriebenen Weise auch erst die Bildung von schwefligsaurem Salz statt, welches durch die Borsäure leicht zersetzt wird.

Selbstverständlich kann auch in aschenfreien Körpern, im Schwefelkohlenstoff, Schwefeläthyl etc. die Schwefelbestimmung auf dieselbe Art vorgenommen werden, nur unterbleibt für diese Fälle das Mengen mit Borsäure. Leicht flüchtige Verbindungen werden in einem Glas-kügelchen abgewogen und so zur Verbrennung gebracht.

Die bezüglichen Controlanalysen, die wir im Nachstehenden mittheilen, lieferten sehr gute Zahlen, wie wir sie nach den anderen Methoden nicht erhalten konnten.

1) Phenoltrisulfosaures Kali. Das durch Umkrystallisiren völlig gereinigte Salz ergab nach erfolgtem Trocknen bei 220° folgende Resultate:

a.	0.4690 Gr.	gaben	0.6680 Gr.	Ba SO <sub>4</sub>
b.	0.3245	-	0.4600	-
	In 100 Theilen			
a.	b.		C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>3</sub> K <sub>4</sub>	
19.56	19.47		S 19.75.	

2) Benzoltrisulfosaures Kali, bei 260° getrocknet.

a.	0.4740 Gr.	gaben	0.7585 Gr.	Ba SO <sub>4</sub>
b.	0.5675	-	0.9095	-
a.	b.		C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> K <sub>3</sub>	
21.98	22.00		22.22.	

3) Saurer benzoldisulfosaurer Baryt, bei 160° getrocknet.

a.	0.3380 Gr.	gaben	0.3680 Gr.	Ba SO <sub>4</sub>
b.	0.4475	-	0.4925	-
a.	b.		C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Ba	
14.95	15.10		15.30.	

4) Metasulfbenzoesaurer Baryt.

a.	0.4683 Gr.	gaben	0.3986 Gr.	Ba SO <sub>4</sub>
b.	0.5172	-	0.4421	-
a.	b.		C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>5</sub> Ba	
11.69	11.74		11.87.	

5) Amylschwefelsaures Blei.

0.5715 Gr.	gaben	0.4873 Gr.	Ba SO <sub>4</sub> .
In 100 Theilen		C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O SO <sub>2</sub> O Pb	
S 11.71		11.82.	

6) Senföl vom Siedepunkt 150°.

0.3116 Gr.	gaben	0.7283 Gr.	Ba SO <sub>4</sub> .
In 100 Theilen		C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> SN	
S 32.10		32.32.	

## 7) Schwefelkohlenstoff.

0.4695 Gr. gaben 2.874 Gr. Ba SO<sub>4</sub>In 100 Theilen CS<sub>2</sub>

S 84.07 84.21.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

## 294. W. Lenz: Ueber Jodbenzol-Sulfonsäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Vorliegende Notizen sind den Vorarbeiten zu einer grösseren Arbeit entnommen, die den Einfluss untersuchen soll, welchen die Verschiedenheit der Halogen-Atome des Fl, Cl, Br, J, auf den Charakter einer Para-Halogen-Benzolsulfonsäure ausübt. Ich beschränke mich an dieser Stelle darauf, nur anzudeuten, dass namentlich eine Untersuchung der zugänglichsten physikalischen Constanten der erhaltenen Verbindung beabsichtigt ist, und hoffe, die leitenden Gedanken in der ausführlichen Abhandlung veröffentlichen zu können. Da aber durch verschiedene Umstände die Vollendung derselben, resp. deren Veröffentlichung voraussichtlich noch längere Zeit verzögert werden wird, so wollte ich durch eine vorläufige Notiz mir wenigstens die Berechtigung sichern, in der angedeuteten und begonnenen Richtung fortzuarbeiten.

## Parajodbenzolsulfosäure.

Diese Säure ist, der mir zugänglichen Literatur zufolge, bisher nur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodbenzol dargestellt worden. Die ausführlichste Notiz über dieselbe findet sich (der Gaz. chim. entnommen) in dem Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1872. Körner und Paterno erhielten die Säure aus dem Bleisalz in „zerfliesslichen, farblosen Blättchen“. Sie geben ferner an: KC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>JSO<sub>3</sub> leicht lösliche, weisse Nadeln oder farblose Prismen. Ba(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>JSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wasserfreie Blättchen. Pb(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>JSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Um sicher die Para-Verbindung zu erhalten zersetzte ich die aus Sulfanilsäure erhaltene Diazo-Verbindung mit conc. Jodwasserstoffsäure. Durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Jod befreite Säure erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Mit Ba(OH)<sub>2</sub> genau neutralisirt wurde ein nach wiederholtem Umkrystallisiren farbloses Bariumsalz erhalten. Die durch genaues Ausfällen des letzteren mit Schwefelsäure dargestellte Säure bildete ebenso wie die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff erhaltene nach dem Eindampfen und Krystallisiren noch etwas gefärbte