

chemikern seit Langem benutzt wird, um den Humusgehalt der Ackererde festzustellen.

Trotz der entgegenstehenden Schwierigkeiten scheint mir eine mehr directe Methode kein Ding der Unmöglichkeit zu sein. In Erwägung, dass es bei der Analyse natürlicher Wässer um gelöste organische Substanzen sich handelt, sowie dass die bedeutungsvolleren unter ihnen complexere Verbindungen von schwacher Affinität sind, welche sich leichter in Alkali als Säure lösen, verfare ich bei ihrer quantitativen Bestimmung gegenwärtig in folgender Weise.

1. Das betreffende Wasser wird mit einem Ueberschuss von Alkalicarbonat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser digerirt und die Lösung filtrirt. Der Filterinhalt enthält die erdartigen Bestandtheile des Wassers, nebst Kieselsäure und Phosphorsäure.

2. Das Filtrat wird mit Salzsäure (Schwefelsäure) oder Salpetersäure genau neutralisirt und zur Trockne verdampft.

3. Der Rückstand wird bis zur Gewichtconstanz bei 115—120° getrocknet.

4. Der gewogene Rückstand wird durch Glühen, zuerst für sich, von aller organischen Substanz, und zuletzt mit Kaliumbichromat, vor aller Salpetersäure befreit und abermals gewogen.

Die durch das Alkalicarbonat abgeschiedenen Erden enthalten nur Spuren von organischer Substanz. Wenn die Menge des zugesetzten Alkalicarbonats, sowie der neutralisirenden Säure und der im Wasser vorhandenen Salpetersäure bekannt ist, so ergibt der Glühverlust nach Abzug der Salpetersäure den Gehalt des Wassers an organischer Trockensubstanz und der Glührückstand nach Abzug der darin enthaltenen Zusätze den Gehalt an Alkali, Chlor und Schwefelsäure (nebst Spuren von Thonerde u. s. w.).

Der nöthige Zusatz von Alkalicarbonat wird nach der Härte des Wassers bemessen, die neutralisirende Säure aber nach dem ungefähr ermittelten Salpetersäuregehalt gewählt. Beim Verdampfen und Filtriren ist die Bunsen'sche Wasserluftpumpe von wesentlichem Nutzen.

Ausführlicheres soll später mitgetheilt werden, hier nur noch die Bemerkung, dass die Wägung des durch Alkalicarbonat abgeschiedenen und dann weissgeglühten Niederschlags die Erhebungen ergänzt, deren es zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an allen Bestandtheilen, ausschliesslich der Kohlensäure und des Ammoniaks, bedarf.

### 196. Ed. Schwarz: Ueber Homologe der Isaethionsäure.

(Aus dem Berliner Universitätslaboratorium LVIII; vorgetragen vom Verfasser.)

Bekanntlich sind die Chemiker der Isaethionsäure bereits auf der verschiedensten Wegen begegnet. Magnus, der Entdecker der Isae-

thionsäure, hat dieselbe bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethylalkohol erhalten. Nach Carius bildet sie sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Aethylenmonosulfhydrat; derselbe Beobachter zeigte, dass sie sich auch aus dem Aethylenoxychlorür durch Behandlung mit schwefligsaurem Kalium erzeugt; sie entsteht ferner aus dem von Regnault zuerst beschriebenen Anhydride der Aethionssäure, endlich hat Gibbs das Taurin mittelst salpetriger Säure in Isaethionsäure übergeführt.

Von allen diesen Bildungsweisen ist die von Magnus angegebene die einzige, auf welche sich eine Methode der Darstellung grösserer Mengen von Isaethionsäure gründen lässt. Ich habe mich derselben sowohl für die Darstellung der Isaethionsäure selbst, als auch ihrer Homologen mit der weiter zu beschreibenden Abweichung bedient.

#### Versuche in der Methylreihe.

In gut gekühlten Methylalkohol wurden die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid eingeleitet; schon der Umstand, dass die erste Einwirkung eine ungleich heftigere wie beim Aethylalkohol war, indem in wenigen Minuten die Flüssigkeit in der Vorlage immer dunkler gefärbt wurde, liess eine Modification des Magnus'schen Verfahrens wünschenswerth erscheinen; in der That lieferte der Inhalt der Vorlage mit Wasser verdünnt, mehrere Stunden gekocht und mit Bariumcarbonat neutralisirt, ein sehr schwer krystallisirendes, und in Bezug auf die Ausbeute ungenügendes Product. Diesem Uebelstande zu begegnen, wählte ich nachfolgendes Verfahren: In einer 3—4 langen und etwa 2" weiten Glasröhre wird Schwefelsäureanhydrid aus Nordhäuser Vitriolöl verdichtet, und diese in ein etwas weiteres Glasrohr eingeschoben, welches bereits abgekühlten Methylalkohol enthält. Wenn der Spielraum zwischen den beiden Röhren ein geringer ist, hat man keinen besonderen Verschluss nöthig.

Nach einiger Zeit bemerkt man in dem nach unten gerichteten Theile des langen Rohres deutlich ausgebildete grosse sechsseitige, durchsichtige Krystalle\*), welche im weiteren Verlaufe der Operation wieder verschwinden; der Alkohol wird dickflüssiger, ohne jedoch die früher erwähnte tiefdunkle Färbung anzunehmen. Sobald das Anhydrid vollständig absorbirt ist, wird die stets nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mehrere Stunden im Sieden erhalten, noch warm mit Bariumcarbonat neutralisirt, die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis auf ein geringes Volum eingeeengt, alsdann mit Weingeist versetzt und der meist entstehende wolkige Niederschlag abfiltrirt; die klare Flüssigkeit mehrere Tage (auch Wochen) über Schwefelsäure belassen, ist gewöhnlich in eine äusserst hygroskopische

\*) Diese Krystalle glaube ich als Methylensulfat ( $\text{CH}_2\text{2SO}_3$ ) ansprechen zu können, ich werde sie bei geeigneter Gelegenheit der Analyse unterwerfen.

dunkle Krystallmasse umgewandelt, welche durch häufiges Umkrystallisiren in verdünnten Alkohol ein reines Product liefert.

#### Versuche in der Amylreihe.

Ungleich schneller und leichter gelangt man zu einem günstigen Resultate bei Anwendung von Amylalkohol. Die Krystalle des Bariumsalzes lassen sich von der Mutterlauge durch Neigen des Gefäßes leicht trennen, und ist die Krystallisation in der Regel in 2—3 Tagen vollendet; durch eine abermalige Lösung des ersten Productes in verdünntem Alkohol erhält man deutlich ausgebildete Krystalle, welche in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich sind. Mehrere Stunden lang gekocht, scheidet die Lösung dieses Salzes kein schwefelsaures Barium ab, wodurch es sich von dem sehr unbeständigen amylschwefelsaurem Barium unterscheidet; auf Platinblech mässig erhitzt, bläht sich das Salz bis zum mehrfachen Volum auf, und hinterlässt nach anhaltendem Glühen Bariumsulfat.

Diese Verbindung, welche ich amyliothionsaures Barium oder quintyliothionsaures Barium nenne, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Kohlenstoff	= 25.23
Wasserstoff	= 4.73
Barium	= 28.47.

Die Formel  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{SO}_4)_2$  verlangt folgende Werthe:

Kohlenstoff	= 25.53
Wasserstoff	= 4.72
Barium	= 29.09.

Das amyliothionsaure Barium mit einer gesättigten Lösung vor schwefelsaurem Silber versetzt, liefert das betreffende Silbersalz, welches in Wasser leicht löslich ist; dasselbe Bariumsalz mit Ammoniumcarbonat vermischt, giebt die entsprechende Ammoniumverbindung.

#### Versuche in der Butylreihe.

Wird Butylalkohol auf die beschriebene Weise behandelt, so ist das Product schon etwas umständlicher rein zu erhalten, da ähnlich wie beim Methylalkohol die Mutterlauge in den Krystallmassen eingeschlossen bleibt, und vielmaliges Pressen zwischen Papier nöthig macht.

#### Schwefelsäureanhydrid.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich Amylen mit Schwefelsäureanhydrid in Berührung gebracht habe, um eine dem Carbylsulfate analoge Verbindung zu erhalten, woraus mit Leichtigkeit die betreffenden Aethion- und Isothionsäure-Verbindungen darstellbar gewesen wären; die Einwirkung war aber trotz Abkühlung des Amylens auf  $-10^{\circ}\text{C}$ . eine sehr stürmische, unter dem Amylen schied sich eine in Bezug auf

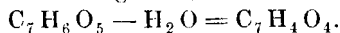
Farbe und Consistenz theerartige Substanz ab; alle Versuche aus dieser theerartigen Masse eine isothionsaure Verbindung darzustellen, sind bis jetzt fehlgeschlagen.

Ich behalte mir vor, baldigst über die aus den isothionsauren Ammoniumverbindungen herzustellenden Taurine, sowie über die dem Carbylsulfate analogen Verbindungen Aufschlüsse zu bringen.

### 197. Benno Jaffé: Ueber Rufigallussäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Rufigallussäure wurde zuerst von Robiquet dargestellt, der sie beim Behandeln von Gallussäure mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bei 140° erhielt. Löwe,\*) der sich in neuester Zeit mit dieser Säure beschäftigt hat, wies nach, dass schon bei der Temperatur des Wasserbades die vollständige Ueberführung von Gallussäure in Rufigallussäure gelingt. Die Lösung der Gallussäure in Schwefelsäure wird beim Erwärmen zuerst hellroth, schliesslich dunkel purpurfarben und scheidet beim Eintragen in Wasser die Rufigallussäure in Form eines krystallinischen Niederschlages aus, der durch Decantiren und schliessliches Auswaschen auf dem Filter von der anhängenden Schwefelsäure befreit wird. — Man erhält so bis 70% der angewandten Gallussäure an Rufigallussäure, ein Beweis dass dieselbe durch ziemlich glatte Reaction aus der Gallussäure gebildet wird, und dafs nur wenig Nebenprodukte hierbei entstehen. Robiquet hatte sich die Rufigallussäure aus der Gallussäure durch Wasseraustritt entstehend vorgestellt, nach der Gleichung:



Löwe verwarf diese Formel, gestützt auf die bei Entstehung der Rufigallussäure beobachtete Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlensäure, Produkte, die jedenfalls von einer weitergehenden Zersetzung eines Theils der Gallussäure herrühren. Löwe stellte für die Rufigallussäure die Formel  $C_{10}H_6O_6$  auf. — Es stimmen jedoch sowohl die von Löwe als auch die von Malin\*\*) publicirten Analysen, ebenso wie die von mir ausgeführten, bei Weitem besser auf die Robiquet'sche Formel als auf die Löwe'sche.

Die nach oben angeführter Methode dargestellte Rufigallussäure sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in gelbrothen durchsichtigen Nadeln. — Sie löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe, wird mit concentrirter Kalilauge übergossen, prachtvoll indigblau, in verdünnter Lauge löst sie sich mit violetter Farbe, scheidet sich jedoch aus dieser Lösung bei längerem Stehen wieder ab; mit Am-

\*) Journal f. pr. Chemie CVII, 345.

\*\*) Ann. f. Chem. und Pharm. CXXXI, 345.