

thümlich aromatischen Geruch, ist sehr flüchtig und lässt sich mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 100°. Eine wässrige Lösung löst Brom sofort farblos auf, ein Zeichen für die ungesättigte Natur derselben. Unsere anfängliche Vermuthung, dass sie die chlorfreie Crotonsäure sei, wogegen allerdings auch schon der hohe Schmelzpunkt sprach, bestätigte die Analyse nicht. Hr. Sarnow, Assistent in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium, der mit einer eingehenden Untersuchung dieser Säure beschäftigt ist, hat folgende Zahlen gefunden:

	Theorie.	Versuch.
für $C_4H_5ClO_2$ .		—
Kohlenstoff	39,83	40,16
Wasserstoff	4,15	4,50
Chlor	29,46	29,09
Sauerstoff	—	—

Danach ist sie also Monochlorcrotonsäure.

Mit Natriumamalgam scheint, wenn auch schwer, das letzte Chloratom gegen Wasserstoff austauschbar zu sein, wenigstens haben wir nach fortgesetztem Einwirken eine bei 76° schmelzende Säure erhalten, die nur noch wenig Chlor enthielt. Der gefundene Schmelzpunkt steht in sehr naher Beziehung zu dem von Kekulé erst kürzlich controlirten Schmelzpunkt der festen Crotonsäure (72°). In dem nächsten Wintersemester werden wir hoffentlich im Stande sein, alle noch offenen Fragen über diesen Gegenstand endgültig zu lösen.

#### 224. Alexander Müller: Methoden der Wasseranalyse (II).

(Angekündigt in der Sitzung vom 25. Juli)

Das Hydrotimeter und den Gehalt der hydrotimetrischen Reagentien ziehe ich vor, auf 50 CC. statt 40 CC. zu analysirendes Wasser zu stellen. Mit Zugrundelegung eines Litergehaltes von 0,010 Gramm = 0,2 Milliatom Kalkcarbonat ( $CaCO_3$  und  $H = 1,0$  Grm.) für 1 hydrotimetrischen Grad, repräsentirt der Zusatz von 1 CC. irgend welcher Zehntel-Normallösung 10 Grade und jede gute Cubiccentimeter-Bürette ist ein geeignetes Hydrotimeter, wenn sie nur gestattet, Bruchtheile eines Zehntelcubiccentimeters, d. i. eines hydrotimetrischen Grades abzulesen.

Ueber den grossen Werth der auf dem Clarke'schen Princip in England, Deutschland und Frankreich aufgebauten Hydrotimetrie kann unter Unbefangenen kein Zweifel sein und hat sich Hr. Dr. H. Trommsdorff ein grosses Verdienst erworben, dadurch, dass er aufs Neue

zu allgemeinerer Benutzung derselben mit Wärme angeregt und selbst zu deren Vervollkommnung rüstig Hand angelegt hat<sup>\*)</sup>).

Die Anwendung einer so concentrirten Seifenlösung\*\*), dass 0,1 CC. einem Grad entspricht, ist als ein wesentlicher Fortschritt zu begrüssen. Gleichwohl möge man von der Seifentitration nicht mehr erwarten, als sie wirklich leisten kann. Sie wie fast alle jetzt angewendeten hydrotimetrischen Methoden, ist ein chemischer Hinterlader, dessen Treffsicherheit keineswegs mit der Gebrauchsschnelligkeit Schritt hält und der in der Hand eines heissblütigen Schützen bei Lösung wissenschaftlicher Fragen mehr Schaden als Nutzen stiftet.

Ich beschränke mich heute auf die Discussion der hydrotimetrischen Bestimmung von Schwefelsäure und Chlor.

Die Bestimmung eines jeden dieser Bestandtheile gründet sich auf den Härte-Unterschied, den ein gekochtes Wasser vor und nach Fällung mit einer gewissen überschüssigen Menge Chlorbarium (oder Bariumnitrat), beziehentlich Silbernitrat zeigt.

Wenn in dem zu prüfenden Wasser mit geringem Magnesiagehalt der fragliche electro negative Bestandtheil dem vorhandenen Kalk einfach oder multipel äquivalent und der Ueberschuss des Fällungsmittels gering ist, fällt das Resultat bei gehöriger Fällungsdauer, geschickter Ausführung und Anbringung der nöthigen Correctionen für stattfindende Verdünnungen recht befriedigend aus; einen je kleineren Bruchtheil er aber von dem Gehalt an Kalk und besonders an Magnesia, sowie von dem zugesetzten Fällungsmittel ausmacht, um so mehr fällt seine Bestimmung innerhalb der unvermeidlichen Fehlergränze und wird bei sehr vielen Wassern völlig trügerisch; man gelangt sogar bisweilen zu negativen Werthen. Eine auxiliäre Verminderung aber der bleibenden Härte oder der durch den Ueberschuss des Fällungsmittels künstlich erzeugten, ist nicht immer möglich und jedenfalls umständlich.

Mit Recht empfiehlt darum auch H. Trommsdorff, den Chlorgehalt lieber durch directe Titration mittelst Silberlösung bei Gegenwart von Chromsäure zu bestimmen als auf Umwegen mittelst Seife.

Die erwähnte directe Titration lässt bei einiger Aufmerksamkeit den Chlorgehalt bis herunter zu 10 Milliontel annähernd finden.

Ich möchte jedoch, wo es sich um Statistik handelt, rathen, schon bei weniger niedrigem Chlorgehalt für die Titration eine grössere Menge Wasser, welche wenigstens 0,1 Milliatom oder 3,55 Mgrm. Chlor enthält, durch Verdampfung passend zu concentriren.

Wo eine noch grössere Genauigkeit angestrebt wird, verfähre ich folgendermassen.

Eine genügende Wassermenge wird, nach gehöriger Concentrirung,

<sup>\*)</sup> „Die Statistik des Wassers und der Gewässer u. s. w.“ bei Hugo Neumann in Erfurt, 1869.

<sup>\*\*)</sup> Aus reiner Kaliseife bereitet, welche von H. Trommsdorff in Erfurt vorzüglich gut zu beziehen ist.

mit Salpetersäure angesäuert und heiss mit so viel Silberlösung gefällt, als die vorausgegangene Titrirung fordert (oder auch wird die titrirte Wasserportion selbst mit etwas Salpetersäure und einer äquivalenten Menge Salzsäure einige Zeit erwärmt). Nach völliger Klärung versetzt man einen kleinen Theil der Lösung mit (z. B. 0,25 oder 0,5 u. s. w. Zehntel Cubiccentimeter) Silberlösung, einen anderen mit äquivalenter Salzsäuremenge und beobachtet die Richtung und den Grad der Fällung.

Bei vorhandener Präponderanz giesst man die geprüften Theile zurück und halbirt das Ganze genau. Die eine Hälfte wird alsdann mit soviel desjenigen Reagens, welches (die stärkere) Trübung hervorgerufen hatte, versetzt, dass von ihm ein (geringer) Ueberschuss verbleibt. Darauf mischt man beide Hälften in verschiedenem Verhältnisse, so dass die Mischungen in einer regelmässigen Stufenleiter die beiderseitigen Extreme mit ihren Ueberschüssen vermitteln. Aus 100 CC. Gesamtlösung erhält man z. B. 2 Hälften à 50 CC. No. I und No. V; indem man von jeder 20 CC. in ein auf 20 und 40 CC. graduirtes Probirröhrchen zusammengiesst, entsteht die Skalenummer III, und indem man je 10 CC. dieser Nummer mit 10 CC. einerseits von No. I, anderseits von No. V in einem auf 10 und 20 CC. graduirten Probirröhrchen mischt, entstehen No. II und IV mit je 20 CC. Lösung, gleichwie die andern Nummern.

Je nach der verfügbaren Flüssigkeitsmenge kann man selbstverständlich von irgend welcher Cubiccentimeterzahl ausgehen, z. B. auch von 25 CC. Gesamtlösung mit 5 CC. als Skalenummenge.

Nach vollständiger Klärung prüft man einen abgehobenen Theil zuvörderst von No. I und V auf ihren Reagensüberschuss und schreitet von da nach der entgegengesetzten Seite. Nach der Intensität der stattfindenden Reaction ist es leicht, die Nummer anzugeben, zwischen welche die neutrale Gränze fällt.

Dass die fragliche Methode genaue Resultate liefern muss, liegt auf der Hand. Sie scheint etwas umständlich, allein abgesehen davon, dass sie bei zahlreichen, gleichzeitig auszuführenden Analysen eine grosse Anzahl nummerirter Probirgläschen verlangt, sind die Handgriffe und Reactionen so einfach, dass irgend welche zuverlässige Person weit leichter darauf eingeübt werden kann, als auf eine befriedigende Gewichtsermittlung difficyler Niederschläge.

Ganz ähnlich verfährt man, *mutatis mutandis*, bei der Schwefelsäurebestimmung.

Bei schliesslicher Prüfung der Lösungsskale hat man Gelegenheit zu beobachten, dass es auch für Schwefelsäure und Baryt ein neutrales Gränzgebiet giebt, innerhalb dessen die Lösung durch einen Ueberschuss von sowohl Baryt als Schwefelsäure getrübt wird.

Leider hat man für geringe Schwefelsäuremengen (ca. 10 Mgrm.)

zur Zeit noch keine so bequeme Methode, wie die der Chlor-Silber-titrirung, welche den Gehalt annähernd finden lässt, doch hoffe ich mittelst Chromsäure, welche aus neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung den Baryt fast so vollständig als Schwefelsäure fällt, das gewünschte Ziel zu erreichen.

## 225. H. L. Buff: Zur Geschichte der Amidotolylensulfosäuren.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Nach einer Beobachtung von R. Schmitt (Ann. Chem. Pharm. CXX, 129) giebt Amidophenylensulfosäure (Sulfanilidsäure, Amidobenzolsulfosäure) beim Erhitzen mit den festen Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden Anilin. Hiernach wird also der Schwefelsäurerest beim Auseinanderfallen der Verbindung durch Wasserstoff ersetzt. Dieses ist auffallend, wenn in der Sulfanilidsäure der Schwefelsäurerest ein Wasserstoffatom des Benzolrestes substituirt, indem man in diesem Falle nach sonstigen Erfahrungen die Substitution des Schwefelsäurerestes durch den Wasserrest (OH) erwarten müsste.

$H_2N-C_6H_4-SO_3H$  giebt  $H_2N-C_6H_5$   
und nicht



Da ich nicht an der Richtigkeit der Beobachtung von Schmitt zweifelte, mir die Sache aber für die Theorie der Substitutionserscheinungen wichtig genug erschien, um sie einer Prüfung zu unterwerfen, so habe ich die von E. Sell (Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 153) beschriebene Amidotolylensulfosäure (Sulfotolylaminsäure, Amidotoluolsulfosäure), welche der Amidophenylensulfosäure entspricht, und deren Verhalten in der fraglichen Beziehung noch unbekannt war, dargestellt und mit Kalihydrat der trockenen Destillation unterworfen.

Bei der Darstellung der Amidotolylensulfosäure nach der Methode von Hofmann und Buckton durch Einwirkenlassen von rauchender Schwefelsäure auf Toluidin erhielt Sell eine Säure in hellgelben Nadeln und geringe Mengen rhomboëdrischer Krystalle. Nur die ersteren wurden von Sell untersucht. Ich habe nun gefunden, dass beide Producte bei verschiedenen Operationen in wechselnden Mengen entstehen. Es sind isomere Säuren, von ganz wesentlich von einander abweichenden Eigenschaften.

Die rhomboëdrische Säure ist schwerer löslich in Wasser, als die nadelförmige, und sie ist fast unlöslich in Alkohol, worin die nadelförmige leicht löslich ist. Dieses Verhalten gegen Alkohol wurde zur Trennung der beiden Säuren benutzt.

Bei der Analyse der nadelförmigen Säure fand sich, dass sie Krystallwasser enthält, welches früher übersehen worden ist.