werden. Es würde genügen, wenn man die Säure in die Ohren und in die Bauchhöhle einführte und äusserlich davon aufsprenge.

Ein sorgfältiges Begraben jedoch, ohne zu grosse Anhäufung von Cadavern an einem Orte, selbst mit Aufbieten grosser Arbeitskräfte, und wenn es viel Zeit erforderte, wäre unbestritten das sicherste Mittel, späteren Calamitäten vorzubeugen.

Es ist schon Vieles officiell und nichtofficiell, aus humanen und egoistischen Gründen, für den Krieg ermöglicht worden, — auch das genügende Beerdigen der Todten ist zu ermöglichen!

Der Präsident spricht darauf Hrn. Junghans im Namen der Gesellschaft Dank aus für seine Thätigkeit und seinen Bericht.

Es werden gewählt

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

P. Beiersdorf, Berlin,
K. Chojnacki, Stud. chem., Berlin,
Carl Fischmann, Berlin,
Henry C. Humphrey, Berlin,
K. Sturz, Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Anton Fleischer, Dr. phil., Assistent am Univ.-Lab., Pesth,
A. Steiner, Dr. phil., Assistent am Univ.-Lab., Pesth.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

„The american chemist“, a monthly journal of theoretical, analytical and technical chemistry . . . new series Vol. I, 3 u. 4.

Mittheilungen.

247. Alexander Müller: Methode der Wasseranalyse.

(Vorgetr. vom Verfasser.)

III. Schwefelsäurebestimmung.

Es ist viel darüber gesprochen worden, wie man Schwefelsäure durch directe Fällung mittelst einer titrirten Chlorbariumlösung nach dem Verbrauch dieser letzteren quantitativ bestimmen könne oder auf Umwegen dadurch, dass man mit einer gewissen überschüssigen Menge Chlorbarium fällt und den durch Soda in Carbonat verwandelten Ueberschuss alkalimetrisch feststellt. Beide Methoden passen nicht für eine so verdünnte Schwefelsäurelösung, als Wasser aus Brunnen und in noch höherem Grade Wasser aus Flüssen und Seen zu sein

pfllegt. Bei solcher Verdünnung erfolgt die Ausfällung zu langsam und zu unvollständig.

Auch ein Versuch, das Ende der gegenseitigen Zersetzung von gelöstem Sulfat und Chlorbarium durch Zusatz von Natrium-c-phosphat und Lacmusblau oder Schwefelalkali mit Nitroprussidnatrium (der angeblich empfindlichsten Mischung für Säurereaction) zu erkennen, liess mich unbefriedigt und so habe ich auf meine alte Idee*) zurückgegriffen, die Bestimmung durch Zuhülfenahme von Chrom zu ermöglichen, um so mehr als mich meine chromometrischen Studien (vergleiche Journal für praktische Chemie LXVI, S. 193 und verschiedene spätere Abhandlungen) die Chromsäure als einen recht stabilen Körper kennen gelehrt hatten.

Das Princip ist ein äusserst einfaches.

In neutraler Lösung wird Chlorbarium so gut wie gleich vollständig durch Schwefelsäure und durch Chromsäure gefällt. Wenn man in neutraler Lösung ein Sulfat successive erst mit einem Ueberschuss von Chlorbarium und dann mit einer diesem äquivalenten Menge Chromat versetzt, so bleibt genau so viel Chromsäure in Lösung, als der erst gefällten Schwefelsäure äquivalent ist.

Die Ausführung ist folgende:

Für die Schwefelsäurebestimmung nehme ich in der Regel von der Wasserportion, welche zur Ermittlung der bleibenden Härte in einem grossen Reagireylinder von 150 auf 100 Cubikcentim. verkocht worden ist, 50 Cubikcentim.

Mit sehr seltenen Ausnahmen ist nach meinen bisherigen Erfahrungen das in Berlin vorkommende Wasser weit davon entfernt, eine gesättigte Gypslösung vorzustellen, und zeigt weniger Schwefelsäuregrade als Grade der bleibenden Härte. Ein nach den Graden der letzteren bemessener Zusatz von Chlorbarium, d. h. von so viel Zehntel-Cubikcentimetern einer Zehntel-Normallösung ($12,2 \text{ Grm. BaCl} + 2 \text{ aq}$ im Liter, wenn $H = 1,0 \text{ Grm.}$), als Grade der (scheinbaren) bleibenden Härte (nämlich des von 75 auf 50 verkochten Wassers) gefunden worden sind, schliesst demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit einen Ueberschuss in sich. Man mischt aber das Wasser (und am liebsten heiss) erst dann mit der berechneten Menge Chlorbariumlösung, nachdem von ihm etwas mehr als das doppelte Volum des Barytzusatzes weggekocht worden ist.

Das mit Chlorbarium gefällte Wasser lässt man bis zum nächsten Tage stehen; man vermischt es darauf mit einer äquivalenten Menge Chromsäure in Form einer Lösung reinen Kaliumbichromats und mit so viel einer Ammoniaknormallösung, als zur Neutralisirung des Bi-

*) Vergleiche die Brochüre: „das Complementär-Colorimeter“, Chemnitz, G. Ernesti, 1854.

chromats nöthig ist, also $\frac{1}{20}$ von dem Volumen der Chlorbarium-Zehntellösung, füllt es mit Wasser genau auf 50 Cubikcentim. auf und überlässt die Mischung abermals einen Tag der Ruhe, während dessen das Absetzen des Niederschlags durch gelindes Wenden der Reagirröhren befördert wird.

Die geklärte neutrale sowohl von Schwefelsäure als Baryt befreite Chromsäurelösung untersuche ich so, dass ich 40 Cubikcentim. davon abhebe, mit 1 Cubikcentim. concentrirter reiner Salzsäure versetze und die Intensität der entstandenen Bichromatlösung chromometrisch mit salzsauren Normallösungen von reinem Bichromat vergleiche, was bis herab zu einer Verdünnung von $\frac{1}{2}$ Milliatom Chromsäure per Liter bei Wolkenlicht recht befriedigend geschehen kann.

Es scheinen mir hierzu noch einige Bemerkungen nöthig zu sein, deren ausführlichere Begründung leider der Raum verbietet.

Bariumchromat ist in verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, ziemlich löslich, weniger in Salmiak und in Kaliumpolychromat, wie solches durch Mischen von Chlorbarium und Kaliumbichromat entsteht. Seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit im Wasser ergibt sich theils aus der Entfärbung von neutraler Chromlösung durch Chlorbarium theils aus der Trübung der beiderseitigen Lösungen bis beinahe zu Verdünnungsgraden, bei welchen Baryt auch nicht mehr durch Schwefelsäure gefällt wird.

Aus verdünnten Chromsäurelösungen, welche Spuren von Schwefelsäure enthalten, bildet sich auf Chlorbarium-Zusatz allmählich an der Wandung des Reagirglases ein lichtgelber Anflug von mikroskopischen Schwerspathkrystallen, welche viel Bariumchromat enthalten und von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen werden. Die Reactionsempfindlichkeit von Chlorbarium auf Schwefelsäure wird durch Chromsäure erhöht.

Ein ähnlich zusammengesetzter Niederschlag entsteht in concentrirteren Mischungen von Schwefelsäure und Chromsäure. Ein fertig gebildeter Niederschlag von Bariumsulfat wird durch einfache Berührung von Kaliumchromat binnen einem Tage nicht merkbar angegriffen.

Die chromometrische Bestimmung der Chromlösung führe ich bis jetzt nicht in der neutralen, sondern in der sauren Lösung aus, weil die saure Lösung ebensowohl intensiver gefärbt als chromatisch constanter ist.

Das Verkochen des zu prüfenden Wassers muss vor dem Chlorbariumzusatz geschehen, weil sich sonst letzterer theilweise mit dem gelösten Calciumcarbonat umsetzen und als Bariumcarbonat abscheiden würde.

Die durch das Kochen des Wassers abgeschiedenen Carbonate

von Calcium und Magnesium entziehen der Lösung keine merkbare Menge Chromsäure.

Darüber, dass der Chlorbarium-Zusatz wirklich ein überschüssiger war, vergewissert man sich durch die Farbe des Barytniederschlags, welcher wegen eingemengten Chromates gelblich sein muss, oder durch Prüfung einiger Cubikcentimeter der über dem Niederschlage befindlichen (klaren) Lösung, nach vorheriger Ansäuerung, mittelst Chlorbarium, welches keine Trübung verursachen darf.

Bei so verdünnten Lösungen, als die Brunnenwässer zu sein pflegen, vermeide ich wennmöglich jede Filtrirung, weil nicht nur die Papierfaser auf viele Körper absorbirend wirkt, sondern auch deren Aschengehalt fremdartige Mineralbestandtheile in Reaction bringt.

Die vorstehend skizzirte Methode der Schwefelsäurebestimmung hat bezüglich der praktischen Ausführung grosse Aehnlichkeit mit der Polarisirung von Zuckerrübensaft; die Vorbereitungen können wie das Seifentitriren leicht von einer Person ohne wissenschaftliche Bildung eingelernt werden und dem Chemiker bleibt gewissermassen nur das Ablesen des Resultats übrig.

Die Formeln zur Berechnung der Schwefelsäuregrade vom frischen (unverkochten) Wasser sind nachstehende:

Wenn man setzt:

G = Chromsäure-Grade*) der chromometrischen Normallösung,

M = der zur Neutralisation der Complementärplatte nöthigen Säule der Normallösung in Millimetern,

H = der M-coloräquivalenten Säule des chromometrischen Objects (des zu prüfenden Wassers),

c = Verdünnungscoefficienten des Wassers nach dem Verkochen (z. B. von 150 auf 100 Cubikcentim.),

d = Verdünnungscoefficienten nach Ansäuerung durch Salzsäure und

x = Schwefelsäuregehalt des frischen Wassers, ausgedrückt in Graden, so ist

$$x = \frac{cdGM}{H}$$

Oder wenn man eine kürzere Säule des chromometrischen Objects, als zur Neutralisation der Complementärplatte erforderlich ist, von h Millimeter Länge (z. B. h = 100 Mm., wenn H = 120 Mm. wäre) einschaltet und den Farbenrest durch m Millimeter der Normallösung neutralisirt, so ist

$$x = \frac{cdG(M - m)}{h}$$

*) 1° = 0,2 Milliatom Cr O₃ per Liter, wenn H = 1,0 Grm. nach den alten Atomgewichten.

Selbstverständlich kann die den Schwefelsäuregehalt repräsentirende Chromsäure auch auf andere Weise bestimmt werden; wo es sich aber nur um ein ungefähres Abschätzen grösserer Mengen Schwefelsäure, wie bei verschiedenen technischen Prozessen handelt, kann man die Fällungen mit Baryt und Chromsäure schnell hintereinander vornehmen und nach geschehener Filtration den Chromsäuregehalt durch directe Vergleichung der noch neutralen (oder auch basischen) Lösung mit einer ähnlichen Normallösung annähernd ermitteln.

248. A. Emmerling und C. Engler: Die Synthese des Indigblau's.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Seit der Anwendung der modernen Lehre von der Constitution der aromatischen Verbindungen auf die interessante Familie des Indigo's, wie sie zuerst in der schönen Arbeit von Baeyer und Knop*) über die Reductionsprodukte des Isatins gemacht wurde, hat die Geschichte dieser Gruppe wesentliche Fortschritte gemacht. Nachdem es Baeyer**) gelungen war, durch Anwendung eines neuen Reductionsmittels das erste sauerstofffreie Indigoderivat, das Indol, zu erhalten, welches er als die Muttersubstanz des Indigo's bezeichnete, wurde auch zum ersten Male der synthetische Weg auf diesem Gebiete mit Erfolg betreten, indem die künstliche Darstellung des kaum entdeckten Indols gelang.***) War hierdurch schon die Aussicht auf eine einstmalige Synthese des Indigblau's selbst näher gerückt, so wurde diese Hoffnung noch durch die bald darauf gemachte Entdeckung der Reduction des Isatins zu Indigblau†) verstärkt, welche den ersten Fall einer Darstellung des blauen Farbstoffes aus einem ferner stehenden Derivate repräsentirte.

Was die Constitution betrifft, so schien die Synthese des Indols die früheren Formeln zu bestätigen, doch lieferten die bekannten Thatssachen noch keine hinreichenden Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Stellung der Sauerstoffatome im Indigblau und seinen Derivaten, weshalb sich hierüber auch verschiedene widersprechende Ansichten geltend zu machen suchten.

Wir freuen uns daher, heute eine neue Thatssache berichten zu können, welche namentlich auf die erwähnte Sauerstoffstellung einiges Licht zu werfen vermag. Es ist uns nämlich im Verlaufe einer gemeinschaftlichen Untersuchung „über aromatische Ketone“ gelungen, durch einen eigenthümlichen Reductionsprozess von einem Nitroderivate des Acetophenons in ähnlicher Weise zum Indigblau überzugehen, wie

*) Baeyer u. Knop, Annalen d. Chem. u. Pharm. CXL. S. 1.

**) Baeyer ibid. CXL 295.

***) Baeyer u. Emmerling, diese Berichte II, S. 679.

†) Dieselben, diese Berichte III, S. 514.