durch Wasser einer Kochung in einer Retorte so lange unterworfen war, bis die abtropfende Flüssigkeit mit Wasser sich stark milchig trübte, und von welchem etwa 0,3 Grm. auf einem Eisenblech mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln verkohlt, einen nur sehr entfernten, momentanen knoblauchartigen Geruch entwickelten, wurden 2 Grm. in 115 Grm. der oben erwähnten Säure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und 12 Stunden lang in einer Sandcapelle stehen gelassen. Es war kein Niederschlag entstanden, sondern es hatte sich auf dem Boden des Glases nur ein weisslicher Anflug von Schwefel gebildet. 4 Grm. dieses Brechweinsteins wurden nun mit 0,002 Grm. arseniger Säure innig gemischt. 0,3 Grm. des Gemisches gaben nach der Verkohlung einen allerdings sehr schwachen, aber für feine Nasen unverkennbaren Geruch nach Arsen ab. Die Lösung von 2 Grm. desselben in Salzsäure, wie oben angegeben hergestellt, zeigte schon während des Hindurchleitens des Schwefelwasserstoffgases eine Trübung mit gelblichem Schein, und während der Digestion in der Sandkapelle hatte sich bereits nach wenigen Stunden unverkennbares gelbes Schwefelarsen in solcher Menge abgeschieden, dass die Hälfte desselben auch hinreichend charakteristisch gewesen sein würde.

Während der Verf. nun auf der einen Seite der Ansicht ist, dass diese Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen nichts zu wünschen übrig lasse und geeignet erscheine, die Geruchsprobe ganz aus der Pharmacopöe zu verdrängen, schreibt er andererseits den schwach knoblauchartigen, beim Verkohlen des Brechweinsteins eintretenden Geruch, welcher nach Rump vom Antimon selbst herrühren soll, doch einer auf andere Weise nicht mehr nachweisbaren Spur von Arsen zu.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber Entstehung von Jodoform und Anwendung dieser Reaction in der chemischen Analyse. Nach Untersuchungen von Adolf Lieben*) ist die Bildung des Jodoforms die empfindlichste Reaction zur Auffindung

*) Annal. der Chemie etc. Supplementbd. 7, p. 218.

des Alkohols. In dem einfachsten Falle, wenn es sich darum handelt, Alkohol in wässriger Lösung nachzuweisen, erwärmt man dieselbe in einem Probirrohr und trägt einige Körnchen Jod und wenige Tropfen Kalilauge (so viel als zur Herstellung einer farblosen Lösung erforderlich ist) in die warme Flüssigkeit ein. Wenn die Menge Alkohol nicht zu gering ist, erfolgt sogleich eine Trübung und es bildet sich ein citrongelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Jodoform. Es ist im Allgemeinen zweckmässig einen Ueberschuss vom Kali relativ zum Jod zu vermeiden. Bei manchen von den später zu besprechenden Substanzen, die gleichfalls Jodoform geben, z. B. bei einigen Aldehyden, ist es meist sogar eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Reaction. Man muss ferner vermeiden, zum Sieden zu erhitzen, da nicht allein Alkohol, sondern auch Jodoform leicht mit den Wasserdämpfen fortgeht. Die Erwärmung ist sogar nicht absolut erforderlich, die Reaction findet vielmehr auch in der Kälte, aber in diesem Falle sehr viel langsamer statt. In der That schon bei $\frac{1}{200}$ Verdünnung braucht es, wenn die Reaction in der Kälte angestellt wird, eine längere Zeit, bis der Jodoformniederschlag sich zeigt. In der vorher erwärmten Flüssigkeit hingegen erhielt man selbst bei $\frac{1}{1000}$ Verdünnung, wo nicht gleich, doch noch in der ersten halben Stunde einen Niederschlag. Bei $\frac{1}{2000}$ Alkohol in Wasser kann man noch mit Sicherheit auf das Erscheinen eines freilich nur sehr geringen Niederschlags rechnen, doch muss man in diesem Falle, gleichviel ob die Reaction in der Kälte oder in der Wärme angestellt wurde, über Nacht stehen lassen; der gelbe Niederschlag findet sich dann mitunter auf der Oberfläche schwimmend. In zweifelhaften Fällen bringt man den Niederschlag unter das Mikroskop, die sechsseitigen Tafeln oder mitunter sechsstrahligen Sterne des Jodoforms sind leicht zu erkennen. Auch die Leichtigkeit, mit der beim Sieden das Jodoform sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, dient zur Charakteristik. —

Die beschriebene Reaction ist sehr bequem, um bei Trennungen, die mittelst wiederholter Destillationen ausgeführt werden, zu erkennen, wie weit jede einzelne Destillation fortgesetzt werden muss, um von der abzuschheidenden Substanz, sei es Alkohol oder ein anderer Jodoform gebender Körper, nichts zu verlieren. Sobald die Reaction sehr schwach wird, unterlässt man die Destillation. Verf. behält sich vor, weitere Versuche, ob sich auch eine quantitative Bestimmung des Alkohols auf diese Reaction gründen lässt, anzustellen.

Um Aether auf Alkohol zu prüfen, schüttelt man ihn mit etwas Wasser, trennt die Schichten und untersucht dann die wässerige Schicht in der beschriebenen Weise, wobei durch die gelinde Erwärmung der gelöste Aether wenigstens grösstentheils verjagt wird.

Folgende sind nun die von Lieben untersuchten Körper, wobei die Reaction stets mit wässerigen Lösungen derselben genau in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde:

Aceton gibt in wässriger Lösung reichlich Jodoform. Die Reaction scheint für Aceton fast noch empfindlicher als für Alkohol.

Äpfelsäure gibt kein Jodoform.

Äthylacetat gibt Jodoform.

Äthyläther gibt die Reaction nicht.

Äthylchlorür, Äthylenbromür, Äthylenchlorür gaben die Reaction nicht.

Äthylenoxydhydrat siehe Glycol.

Aldehyd gibt Jodoform. Reaction empfindlicher als für Alkohol. Man nimmt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor.

Ämeisensäure, Amylalkohol gaben sie nicht.

Amylen (vielleicht Amylwasserstoff enthaltend) gibt Jodoform.

Anissäure, Benzoesäure, Benzaldehyd gaben solches nicht.

Benzol gab Spuren (wohl nur Folge einer Verunreinigung).

Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Buttersäure gaben nicht.

Buttersäurealdehyd gibt Jodoform.

Butylalkohol, normaler primärer aus Aldehyd dargestellt, gibt die Reaction.

Butylalkohol (Gährungsproduct) schwache Reaction. Lieben hält es für wahrscheinlich, dass der reine Gährungsalkohol die Reaction nicht zeigt.

Butylalkohol, secundärer (aus Bichloraether durch Umwandlung in Äthylchloraether mittelst Zinkaethyls, Behandlung mit Jodwasserstoffsäure dargestellt), gibt die Reaction.

Caprylalkohol (aus Ricinusöl) gibt Jodoform.

Chloraethyl, siehe Äthylchlorür.

Chinasäure gibt Jodoform.

Chloralhydrat, Chlorkohlenstoff (CCl_4) gaben es nicht,

Chloroform sehr gering, offenbar Folge einer Verunreinigung mit Alkohol.

Citronensäure gibt nicht.

Dulcin sehr gering, siehe Kohlenhydrate.

Essigsäure gibt nicht.

Essigaether, siehe Aethylacetat.

Glycerin, Glycol, Glycocoll, Harnsäure nicht.

Holzgeist, siehe Methylalkohol.

Isäthionsäure gibt nicht.

Kohlenhydrate. Verf. erhielt mit Rohrzucker, Trauben-, Milchkucker, Sorbin, Dextrin nur sehr geringe Niederschläge. Zum Auffinden von Zuckerarten in einer Lösung ist die Reaction nicht brauchbar.

Korksäure, Leucin, Mannit gaben die Reaction nicht.

Meconsäure gibt Jodoform.

Methylalkohol gibt kein Jodoform*).

Methylbenzol gibt Jodoform.

Methylbutyrat gibt Jodoform.

Methylbutyryl ebenfalls.

Milchsäure, gewöhnliche, gibt Jodoform, indem gleichzeitig Oxalsäure entsteht.

Milchsäure aus Pferdefleisch. Bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Oxalsäure, Phenol, Pikrinsäure gaben die Reaction nicht.

Propionsäurealdehyd gibt Jodoform. Reaction ist sehr empfindlich, wie bei Acetaldehyd, am besten in sehr verdünnten Lösungen.

Propylalkohol, normaler, aus dem Aldehyd dargestellt, gibt Jodoform.

Salicin, Salicylsäure, Schleimsäure, Sebacylsäure, Schwefelkohlenstoff geben die Reaction nicht.

Terpentinöl gibt Jodoform.

Toluol, Traubensäure, Valeral, Valeriansäure, Weinsäure, Zimmtsäure gaben die Reaction nicht.

Zucker, siehe Kohlenhydrate.

Ein allgemeines, in wenig Worte fassbares Gesetz über die Beziehung zwischen dem Stattfinden der Jodoformreaction und der Constitution der untersuchten Substanz, lässt sich jetzt noch nicht aufstellen. Wohl aber scheint es, dass sich eine theoretische Bedeutung der Reaction neben ihrer praktischen Brauchbarkeit nicht verkennen lässt. Man wird sie z. B. benutzen können, um gewisse sehr ähnliche isomere Alkohole, normalen Butylalkohol vom Gährungsalkohol, Amylalkohol vom Amylenhydrat

*) Annalen d. Chem. u. Pharm., VII. Supplementbd. p. 377.

(von dem Verf. glaubt, dass es $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH.OH} \\ \text{C...} \end{array} \right.$ enthält und daher Jodoform

geben wird) leicht und schnell von einander zu unterscheiden. Bei der Untersuchung von Substanzen unbekannter Constitution kann sie, vorausgesetzt, dass sie an der reinen Substanz beobachtet wird, einen nützlichen Fingerzeig geben. Wünschenswerth in praktischer wie theoretischer Hinsicht ist es nur, die Liste von Jodoform liefernden Substanzen bald zu vervollständigen.

Prüfung des Glycerins auf Buttersäure. Nach Perutz*) entdeckt man die Gegenwart von Buttersäure im Glycerin leicht, sobald man dasselbe mit ein wenig Alkohol und concentrirter Schwefelsäure gelinde erhitzt. Bei Gegenwart von Buttersäure wird hierbei Aethylbutyrat gebildet, welches an dem charakteristischen Ananas-Geruch leicht erkannt werden kann.

Eine Reaction der Ameisensäure. Erhitzt man eine alkalische Lösung von übermangansaurem Kali mit Ameisensäure zum Kochen, so tritt, wie P. Guyot**) beobachtete, Reduction unter Abscheidung von braunem Manganhyperoxyd ein. — Nach Chapman und Smith***) bewirkt bekanntlich Weinsteinsäure eine gleiche Reduction, während Citronensäure sich indifferent verhält.

Ueber die Einwirkung des Chloroforms etc. auf eine alkalische Kupferlösung. Dass Chloroform eine alkalische Kupferlösung in der Hitze reducirt, ist nicht mehr neu.†) Nach E. Baudrimont's††) Versuchen ist aber diese Reaction so empfindlich, dass man nur 1—2 Tropfen Chloroform mit 100 CC. Wasser zu vermischen braucht, um eine Flüssigkeit zu erhalten, die beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung eine sofortige Reduction unter Ausscheidung von Kupferoxydul bewirkt. Offenbar zersetzt sich das Chloroform hierbei unter Bildung von Chlorkalium und kohlensaurem Kali, denn nach angestellten quantitativen Versuchen reducirt 1 Mol. Chloroform 2 Mol. Kupferoxyd. Die Zersetzung erfolgt dann nach folgender Gleichung:

*) Journ. de Chimie médicale 1869, p. 508.

**) Journ. de Chimie médicale 1869, p. 509.

***) Diese Zeitschrift Bd. 7, p. 264.

†) Diese Zeitschrift Bd. 8, p. 99.

††) Journ. de Pharm. et de Chim. Tom. 9, p. 410.