den Gasstrom verflüchtigte. Es zeigte sich indessen hierbei, dass die Gegenwart von Jodüren der Anwendung des Verfahrens nicht im Wege steht; selbstverständlich muss jedoch nach beendigter Reaction¹⁾ zur Bestimmung des Jods der Rückstand des Kolbens mit dem Inhalt der Condensatoren vereinigt werden.

Das beschriebene Verfahren kann in der gleichen Weise auch zur Bestimmung der Chlorate in Anwendung gebracht werden, und zwar ergeben sich hierbei noch günstigere Resultate, wie bei den Nitraten. Die Zersetzung der Chlorate erfolgt nach der bekannten Formel:

so dass also 6 Atome Chlor, respective Jod, einem Molecul Kaliumchlorat entsprechen. Die Reaction wird selbst in äusserst verdünnten Lösungen der Chlorate bereits durch die Wärme eingeleitet, welche bei Sättigung der Lösung mit Salzsäure erzeugt wird. Das vollständige Austreiben der Luft durch Kohlensäure und mehr noch der Quecksilberverschluss sind hier nicht unbedingt erforderlich, obschon die während der Operation in dem Apparate vorhandene Luft auf die sich bildende Jodwasserstoffsäure einwirken kann.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber die Reactionen zur Unterscheidung von Tannin und Gallussäure²⁾ macht J. Napier Spence³⁾ folgende Mittheilungen:

Bleiacetat erzeugt in den Lösungen beider Säuren Niederschläge. Nach Guyard⁴⁾ soll das Bleigallat bei Zusatz von Essigsäure sich auflösen, während Bleitannat ungelöst bleibt. Nach dem Verfasser ist aber das Löslichkeitsverhältniss beider Niederschläge zu Essigsäure zu wenig verschieden, als dass diese Reaction zur Trennung der beiden Säuren dienen könnte.

¹⁾ Das Ende der Operation ist schwer zu erkennen wegen der Färbung durch Jod.

²⁾ Vergl. hierzu die entsprechenden früheren Artikel in dieser Zeitschrift, namentlich auch **28**, 351.

³⁾ Journal of the society of chemical industry **9**, 1114.

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift **24**, 274

Bleinäträt gibt mit Gallussäure keinen Niederschlag, dagegen mit Tannin, letzterer ist aber in Gallussäure löslich. In einem Gemenge beider Säuren wird daher Bleinäträt nur dann einen bleibenden Niederschlag erzeugen, wenn Tannin im Ueberschuss vorhanden ist und nur dieser Ueberschuss wird ausgefällt.

In derselben Weise verhalten sich Alkaloide, Gelatine und Stärke, die mit Tannin in Gallussäure lösliche Niederschläge liefern. Ostermeyer wendet nach Wagner's Verfahren ¹⁾ Cinchonin unter Benutzung von Fuchsin als Indicator an. Da aber der mit Cinchonin in Tanninlösungen erzeugte Niederschlag im Ueberschuss von Gallussäure löslich ist und nach den Angaben von Spence das Fuchsin sowohl mit Tannin als auch mit Gallussäure Fällungen liefert, so erscheint auch diese Methode unzuverlässig.

Dagegen fällen ammoniakalische Lösungen von Kupfer- oder Nickelsulfat nur Tannin, infolge dessen lässt sich mittelst dieser Metalle eine Trennung von Tannin und Gallussäure bewirken.²⁾

Ziemlich zufriedenstellend ist die von Young ³⁾ angegebene Farbenreaction mit Cyankalium. Dasselbe liefert mit Gallussäurelösungen eine carmoisinrothe Färbung, ist dagegen ohne jegliche Einwirkung auf Tannin. In Gemischen beider Säuren bewirkt das Tannin einen Uebergang der rothen Färbung in's Gelbe und zwar so, dass der Farbenton von dem Verhältniss zwischen Gallussäure und Gerbsäure abhängt. Fügt man daher zu einer Gallussäurelösung von bekanntem Gehalt eine gewisse Menge Cyankalium und setzt alsdann so lange von einer bekannten Tanninlösung hinzu, bis dieselbe Farbennuance wie bei der zu untersuchenden Probe erhalten wird, so lässt sich eine annähernde Bestimmung beider Säuren erzielen.

Nach Gerland ⁴⁾ fällt Brechweinstein bei Gegenwart von Salmiak, welcher die Fällung von Gallussäure verhindern soll, nur Tanninlösungen. Verfasser findet dagegen, dass durch Brechweinstein nur in verdünnten Lösungen von Gallussäure kein Niederschlag erzeugt wird, in concentrirten Lösungen wird er auch durch die Anwesenheit von Chlorammonium nicht verhindert.

¹⁾ Diese Zeitschrift 5, 1.

²⁾ Vergl. hierzu diese Zeitschrift 1, 104.

³⁾ Diese Zeitschrift 23, 227; vergl. auch diese Zeitschrift 28, 351.

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift 2, 419.

Spence hat auch die von E. Guenez¹⁾ empfohlene Methode geprüft. Er findet im Gegensatz zu diesem, dass bei der Titration von Brechweinstein mittelst Tanninlösung bei Gegenwart des Farbstoffes Vert Poirier 4 J E der entstehende Niederschlag sich nicht zusammenballt, so dass die Farbe, respective die Farblosigkeit der überstehenden Flüssigkeit, sich nicht erkennen lässt. Nach Zusatz von 20 cc der Normaltanninlösung auf 10 cc der Brechweinsteinlösung in der von Guenez vorgeschriebenen Weise, fügte Verfasser auf einmal 10 cc der Tanninlösung unter stetem Aufkochen der Lösung hinzu. Der frühere voluminöse Niederschlag ging hierbei in eine mehr pulvrige Form über, jedoch wurde die überstehende Flüssigkeit auch nach einem Verbrauch von 50 cc der Tanninlösung nicht farblos, dagegen konnte in der klaren Flüssigkeit ein Ueberschuss von Tannin nachgewiesen werden.

Der Verfasser glaubt, dass bei der Titration zwei verschiedene Formen von Niederschlägen entstehen, von denen sich besonders die spätere nicht nach den Angaben von Guenez verhält. Auch konnte Spence mit einem Gemisch von Tannin und Gallussäure keinen Niederschlag erhalten, erst bei Zusatz einer überschüssigen Menge von Tannin wurde dieser Ueberschuss gefällt.

Zum Nachweis von Saccharin empfiehlt D. Vitali²⁾ drei verschiedene Methoden.

In allen Fällen wird zunächst in geeigneter Weise das Saccharin isolirt und dann seine Identität nachgewiesen.

Zu diesem Zwecke kann man die erhaltene, näher zu prüfende Substanz mit dem 3—4 fachen Volum gelöschten Kalkes mischen und langsam in einer Glasröhre auf Rothgluth erhitzen. Es entsteht Ammoniak, Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Phenol, das sich in kleinen Tröpfchen an den kälteren Stellen des Rohres condensirt. Die ersteren drei Producte lassen sich nach den üblichen Methoden erkennen. Zum Nachweis des Phenols dient eine neue vom Verfasser angegebene Farbenreaction.

Einige Krystalle Kaliumchlorat werden vorsichtig in einige Cubiccentimeter concentrirte Schwefelsäure gelegt. Von dieser Lösung bringt man einen Tropfen in eine Porzellanschale und taucht einen Glasstab,

1) Diese Zeitschrift **29**, 467.

2) L'Orosi **14**, 109; durch Chem. Centralblatt (IV. F.) **3**, II, 91.