wenn man der Lösung vor dem Eintragen des Zinks Rhodankalium zusetzt. Gibt man zu einer Lösung von wolframsaurem Alkali zuerst Rhodankalium, dann viel Wasser, hierauf Salzsäure und endlich metallisches Zink, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne Amethyst-Farbe an. Die bekannte blaue Farbe, welche für die niederen Oxydationsstufen des Wolframs charakteristisch ist, lässt sich durch unterschweflige Säure sehr gut hervorrufen.

Vergl. hierzu übrigens H. Rose, 6, Aufl. I, 510.

Als eine der empfindlichsten Reactionen auf freien oder in Wasser gelösten Sauerstoff bezeichnet Oscar Loew*) die Blaufärbung einer alkalischen Lösung von Pyrogallo-Chinon. Dieselbe tritt nämlich seinen Versuchen zufolge nur bei Gegenwart von freiem Sauerstoff ein. Als der Verfasser ausgekochte Lösungen von Pyrogallo-Chinon und kohlen-saurem Natron (letztere war sehr verdünnt) über Quecksilber zusammen-treten liess, wurde die gelbliche Lösung etwas dunkler, aber es entstand keine Spur einer blauen Färbung. Dieselbe zeigte sich aber sofort, als man eine kleine Blase Luft oder Sauerstoff zutreten liess.

Die Anwesenheit von Pyrogallol (Pyrogallussäure) verhindert die Reaction, indem diese den Sauerstoff zuerst in Beschlag nimmt.

Die Darstellung des Pyrogallo-Chinons führte der Verfasser in der Weise aus, dass er eine Mischung von 10 Grm. Pyrogallol (Pyrogallus-säure) und 25 Grm. phosphorsaurem Natron in 250 CC. destillirten Wassers löste und diese Lösung in einem von ihm construirten Schüttel-Apparat zu Oxydationen mit Luft oder Sauerstoffgas**) bei einer Tem-peratur von 25° eine halbe Stunde lang behandelte. Das Pyrogallo-Chinon scheidet sich in nadelförmigen Krystallen ab; die Ausbeute ist eine geringe, sie beträgt weniger als 10 % des angewandten Pyrogallols.

Ueber das Verhalten der Säuren gegen den Lackmusfarbstoff. In einer grösseren Abhandlung «Untersuchungen über die mehrbasischen Säuren» und zwar im ersten Theil, welcher von der Constitution der gelösten Salze und Säuren handelt, hat Berthelot***) seine Ansichten über die Einwirkung starker Säuren auf den Lackmusfarbstoff mitgetheilt. Er sagt: †) «Diese Reaction ist nichts anderes als das Freimachen einer

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 15, 326.

**) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 15, 327.

***) Ann. de chim. et de phys. [5. sér.] 9, 1.

†) a. a. O. p. 11.

schwachen, rothgefärbten Säure, welches bis zur geringsten Spur der starken Säure erfolgt, ohne dass ein irgend merkbarer Theilungsvorgang beschränkend einwirkt. Das bei der alkalimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure angewandte Verfahren zeigt deutlich, dass das Freimachen ein vollständiges ist; es gilt dies aber nur für die Säuren und Salze, welche durch das Wasser keine merkbare Zersetzung erleiden. Sobald ein Alkalisalz unter dem Einfluss des Wassers auch nur den Anfang einer Zersetzung zeigt, wird die alkalimetrische Bestimmung der entsprechenden Säure weniger genau, da der in der Lösung befindliche Antheil der freien Base eine entsprechende Quantität des blauen Salzes mit der Säure des Lackmus bildet, wodurch ein mehr oder weniger grosser Ueberschuss der zu bestimmenden Säure erforderlich ist, um die Säure des Lackmus vollständig frei zu machen — oder richtiger, um die durch das Alkali gebildete Quantität des blauen Salzes soweit herabzumindern, dass ihre färbende Kraft nicht mehr zur Geltung kommt. Dies zeigt sich schon bei den Alkalisalzen der Essigsäure und anderer Säuren aus der Reihe der Fettsäuren sehr deutlich, ebenso, aber im umgekehrten Sinne, bei der Bestimmung des Ammoniak. Noch mehr aber tritt es hervor, je grösser die durch die Einwirkung des Wassers auf die neutralen Salze in Freiheit gesetzte Menge der Basis wird, so dass z. B. die Borsäure, das Phenol und die Alkohole, welche Alkalisalze bilden, mittelst des gewöhnlichen alkalimetrischen Verfahrens nicht bestimmt werden können.

Aehnliches ergibt sich beim Studium der Säuren mit gemischter Wirkung,*) aber die Verhältnisse sind hier noch complicirter. Die thermischen Beobachtungen führen nämlich zur Annahme der Existenz von Säuren gemischten Charakters, welche mit den Alkalien mehrere Reihen von Salzen bilden. Die eine Art dieser Salze ist beständig wie die Salze der starken Säuren, die andere enthält einen Ueberschuss der Basis; diese Salze werden durch Wasser zersetzt und zwar entsprechend dem vorhandenen Ueberschuss der Basis, nach Art der Salze der schwachen Säuren. Hierher gehören die Carbonate, die Salicylate, die Lactate, die Sulfhydrate, die Sulfite etc. Dieser Unterschied beruht auf der Existenz von Säuren mit wechselnder Wirkung, wie man sie in der organischen Chemie aus ganz anderen Gründen, nämlich wegen ihres allgemeinen Verhaltens und ihrer Entstehungsweise, angenommen hat.

*) Acides à fonction mixte.

Mitunter vollzieht sich die Einwirkung des Wassers auf diese Classe von Salzen nur nach und nach und wächst langsam mit der Menge des Lösungsmittels, so z. B. bei den Carbonaten, den Sulfiten, den Boraten. Solche Säuren können mittelst der gewöhnlichen alkalimetrischen Methoden natürlich nicht bestimmt werden. Mitunter dagegen erfolgt die Zersetzung des Alkalisalzes durch das Wasser so rasch, dass in einer einigermaßen verdünnten Flüssigkeit höchstens noch zu vernachlässigende Spuren basischer Salze neben normalen Salzen, welche der gewöhnlichen Wirkung der Säure entsprechen, bestehen bleiben; dies ist der Fall bei der Milchsäure, die dann einbasisch wird, bei der Weinsäure und Aepfelsäure, welche dann zweibasisch werden etc. Bei Gegenwart von viel Wasser wirken also die Körper dieser letzten Gruppe ganz wie gewöhnliche Säuren, wie sich dies sowohl aus der Messung der unter diesen Umständen freiwerdenden Wärmemengen als auch aus der Möglichkeit ergibt, diese Säuren mittelst des gewöhnlichen alkalimetrischen Verfahrens zu bestimmen.»

Zur Titerstellung der Lösung von unterschwefligsaurem Natron für die Jodometrie bedient sich C. Than*) des zweifach jodsauren Kalis ($\text{KO}, \text{HO}, 2 \text{JO}_5$). Um sich mit Hilfe dieses Salzes eine Jodlösung von genau bekanntem Jodgehalt zu bereiten, braucht man nur eine genau abgewogene Menge desselben mit einem Ueberschuss von chemisch reinem Jodkalium und einer genügenden Menge verdünnter Salzsäure zusammenzubringen. Die Menge des freiwerdenden Jodes wird nach der Gleichung:

$$\text{KO}, \text{HO}, 2 \text{JO}_5 + 10 \text{KJ} + 11 \text{HCl} = 11 \text{KCl} + 12 \text{J} + 12 \text{HO}$$

berechnet, welche bekanntlich den Zersetzungsprocess veranschaulicht.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Darstellung und Auffindung der Aminbasen durch Herstellung ihrer Alaune. Nach W. Kirchmann**) gibt es zur Abscheidung und

*) Nach einer Mittheilung von Dr. W. Pillitz im VI. Bericht über die Thätigkeit der chem. Gesellsch. zu Würzburg (1877.)

**) Archiv d. Pharm. 7, 43.