säure; die Lösung wurde auf etwa 60°C . erhitzt. 3. Nickelsulfat mit 1,5 g Ammoniumsulfat und 12—15 ccm konzentriertem Ammoniak. 4. Silbernitrat mit möglichst geringem Überschuss von Cyankalium; die Lösung wurde bis nahe zum Sieden erhitzt. 5. Zinksulfat mit überschüssiger Natronlauge, oder mit Natronlauge bis zur teilweisen Lösung des Niederschlags und der zur Erzielung einer klaren Lösung gerade erforderlichen Menge Cyankalium; die Lösung wurde erhitzt.

Da die starken Ströme die Lösungen oft bis zum Kochen erhitzen, ist das vorherige Erwärmen vielleicht nicht nötig. Die Eigenschaften der abgeschiedenen Metalle werden von der angewandten Stromstärke kaum beeinflusst, nur bei dem Silber darf die Stromstärke 1,5 Ampère nicht überschreiten. Die übrigen Metalle (etwa 0,5 g) wurden unter Anwendung eines Stromes von 4—8 Ampère innerhalb 8—30 Minuten gefällt.

Gleich günstige Resultate wurden bei den Versuchen mit der Quecksilberkathode erhalten. Die Erhitzung und Gasentwicklung, die durch die starken Ströme hervorgerufen werden, verursachen eine so lebhaftige Bewegung der Lösungen, dass die Anwendung rotierender Anoden überflüssig wird. Die Arbeitsweise entsprach im wesentlichen der von E. Smith in seiner »Electroanalysis« gegebenen Vorschrift. Kadmium und Silber wurden als Nitrate, Kupfer, Nickel und Zink als Sulfate benutzt. In jedem Falle wurde die Lösung, deren Volumen 15—30 ccm betrug, mit fünf oder sechs Tropfen Schwefelsäure (1:4) versetzt, nur bei dem Silber wurde die gleiche Menge Salpetersäure zugegeben. Die anzuwendende Stromstärke ist nur dann zu beschränken, wenn sie zu heftiges Kochen verursacht und dadurch Verluste drohen.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass es ermöglicht, zu den einfachen Apparaten und Operationen der älteren Methoden zurückzukehren, ohne die Schnelligkeit der neuen Methoden aufzugeben.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Zur Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung liefern Ed. Donath und Hugo Ditz¹⁾ einen Beitrag.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 60, 566.

In saurer Lösung wirkt Kaliumpermanganat auf organische Substanzen im allgemeinen schwächer ein als in alkalischer, eine Erscheinung, die auch durch die thermochemischen Betrachtungen Berthelots¹⁾ eine Erklärung findet. Die hierbei entstehenden Produkte von vorzugsweise saurer Natur werden schliesslich bis zur Bildung der letzten Oxydationsprodukte, Kohlensäure und Wasser, oxydiert. Anders gestalten sich aber die Verhältnisse bei Anwendung alkalischer Permanganatlösung. Schon in grosser Verdünnung und bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt eine Reduktion des Permanganats, wobei zumeist eine Seitenkette des Kohlenwasserstoffs zu Karboxyl oxydiert wird. Arbeitet man bei stärkerer Konzentration und bei höherer Temperatur, so findet ein weitgehender Abbau des organischen Moleküls statt, und man erhält in der weitaus grössten Anzahl von Fällen als Endprodukt der Oxydation Oxalsäure. Ameisensäure kann hierbei wohl nicht entstehen, da diese in alkalischer Lösung von Permanganat ziemlich rasch oxydiert wird; gründet doch auf dies Verhalten Lieben²⁾ ihre quantitative Bestimmung. Auch empfiehlt sich die Anwendung von ameisensaurem Natron zur Reduktion von Permanganat in Fällen, wo letzteres bei analytischen Bestimmungen als Oxydationsmittel im Überschuss angewendet wird.

Die Kohlenwasserstoffe, Azeton, Glycerin, die Fettsäuren, Weinsäure, Milchsäure, ebenso Milchzucker, Traubenzucker, Rohrzucker liefern alle Oxalsäure, sodass hieraus der Schluss als berechtigt erscheint, dass Körper der aliphatischen Reihe mit mindestens zwei unmittelbar benachbarten Kohlenstoffketten in der Regel bei energischerer Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung neben Anderem immer Oxalsäure geben. Abweichend davon ist das Verhalten der aromatischen Substanzen.

Benzol und Toluol werden von alkalischer Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst schwierig angegriffen, Dimethylbenzole dagegen, insbesondere das o-Xylol, sehr rasch.

Schwefelkohlenstoff wird vollkommen oxydiert, ebenso der Schwefel in alkalischen Schwefelmetallen und mehreren organischen Verbindungen. Thiophen wird wie der Schwefelkohlenstoff durch 2-prozentige, alkalische Permanganatlösung schon in der Kälte angegriffen, und es liesse sich daher ein Rohbenzol durch wiederholtes Waschen mit dieser Lösung von den Schwefelverbindungen, sowie auch von den noch vorhandenen Dimethylbenzolen, reinigen.

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. VI. 187.

²⁾ Diese Zeitschrift 33, 471.