

## III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von A. Oswald.

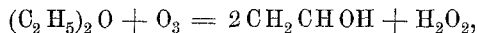
## 1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

**Eine Farbenreaction des Vinylalkohols** beschreibt E. Rimini<sup>1)</sup>. Bei einer Prüfung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Fett in Milch und Käse beobachtete der Verfasser eine violette Färbung, wenn er eine kleine Menge des Untersuchungsobjectes, zum Beispiel Käse, in einem Reagensglase mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 schüttelte, einige Tropfen Aether hinzufügte und abermals unter mässigem Erwärmen schüttelte. Wie durch Versuche festgestellt wurde, rührte diese Färbung von Vinylalkohol her, der, wie schon Poleck und Thümmel<sup>2)</sup> gefunden haben, im Aether des Handels neben Wasserstoffsperoxyd vorhanden ist.

Dieser Alkohol lässt sich durch Quecksilberoxychlorid nachweisen, mit welchem er einen weissen Niederschlag von Quecksilber-Vinyloxychlorid bildet.

Wird der Aether durch Destillation über Alkali gereinigt, so liefert er ein Destillat, welches frei von Vinylalkohol ist und in der That die erwähnte Färbung nicht mehr gibt.

Die Bildung von Vinylalkohol im Aether lässt sich nach Schaer erklären durch langsame Oxydation des Aethers an der Luft nach der Gleichung:



oder nach Richardson, welcher annimmt, dass der Luftsauerstoff das im feuchten Aether enthaltene Wasser im Sonnenlicht zu Wasserstoffsperoxyd umsetzt, und dieses seinerseits den Aether zu Vinylalkohol oxydirt.

Die im Käse enthaltene Substanz, welche an der Reaction theilnimmt, ist nach dem Verfasser das Casein oder seine Spaltungsproducte. Peptone zeigen ebenfalls eine deutliche Färbung; sobald aber ihre Spaltung bis zu Amido- oder Oxyverbindungen vorgeschritten ist, bleibt die Reaction aus.

1) Gazzetta Chim. Ital. 1899, 390; durch The Analyst **24**, 267.

2) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 717.

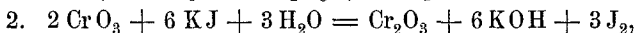
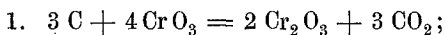
Nach Ansicht des Verfassers beruht die von Liebermann angegebene Reaction — die Violettfärbung, welche gewisse Eiweisskörper nach dem Waschen mit Alkohol und kaltem Aether beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zeigen — nur auf der Verwendung eines Aethers, der durch Vinylalkohol verunreinigt ist. Bei Benutzung von gereinigtem Aether tritt die besagte Reaction nicht ein.

## 2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

### a. *Elementaranalyse.*

Eine volumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs gründen H. Imbert und P. Compan<sup>1)</sup> auf die Oxydation desselben durch Chromsäure. Der Ueberschuss an letzterer wird durch die Jodmenge bestimmt, die Chromsäure aus Jodkaliumlösung abscheidet.

Die beiden Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



hieraus ergibt sich, dass 36 Theile Kohlenstoff 400 Theilen Chromsäure und 100 Theile Chromsäure 381 Theilen Jod entsprechen. Die Ausführung selbst geschieht auf folgende Weise:

Zu einer titrirten, mit wenig 4procentiger Schwefelsäure versetzten Chromsäurelösung wird die abgewogene Menge Kohlenstoff hinzugefügt und die Flüssigkeit zuerst auf dem Sandbade, zuletzt auf dem Wasserbade eingedampft. Erst bei Syrupconsistenz ändert sich die Farbe von gelb in grünlichgelb, und der Kohlenstoff ist vollständig verbrannt. Bleibt eine blaugüne Färbung bestehen, so war die angewandte Chromsäuremenge nicht genügend. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, gibt Jodkalium im Ueberschuss hinzu und nach Abscheidung des Jods nochmals etwas 4procentige Schwefelsäure. Man zieht erschöpfend mit Schwefelkohlenstoff aus, bis dieser nicht mehr gefärbt und die Flüssigkeit blaugrün erscheint. Die Schwefelkohlenstofflösung, welche sich in einer Stöpselflasche befindet, wird zur Neutralisation mit einer 5procentigen Natriumbicarbonatlösung geschüttelt und dann mit Natriumthiosulfat titirt.

Mit sehr geringen Mengen Kohlenstoff ausgeführte Beleganalysen — 0,018 g bis 0,04 g — ergaben genau stimmende Resultate. Der

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Sér.) **21**, 315.