

Man braucht hier von der Schwerlöslichkeit des Chlorthalliums nichts zu fürchten, da sogar trocknes Chlorthallium beim Uebergiessen mit überschüssigem  $\text{PtCl}_2$  vollständig in Thalliumplatinchlorid übergeht, wie die mikroskopische Untersuchung des Niederschlags leicht zeigt.

**Ueber eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure.** K. Zulkowsky\*) hat versucht, die Chromsäure dadurch zu bestimmen, dass er sie in saurer Lösung durch Jodkalium reducirt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron misst. Er bereitete eine Lösung von 24,8 Grm. des letzteren Salzes\*\*) im Liter (sogen. Zehntelnormallösung) und untersuchte zunächst, ob ein bestimmtes Volumen derselben einem gleichen Volumen der gleichwerthigen Lösung von saurem chromsaurem Kali (4,9196 Grm. im Liter) unter allen Umständen entspreche. 20 CC. der Lösung des Kalisalzes wurden mit 100 bis 200 CC. Wasser verdünnt, mit Jodkaliumlösung (von solchem Gehalt, dass 5 CC. für 20 CC. des chromsauren Salzes gerade hinreichten), Schwefelsäure oder Salzsäure und Stärkelösung versetzt und mit der Lösung des unterschwefligsauren Salzes bis zum Verschwinden der blauen Farbe titrirt. Die Farbe der Flüssigkeit war hiernach nicht grün, sondern lichtgelb und der Verbrauch des unterschwefligsauren Salzes war beträchtlich unter 20 CC. geblieben, woraus folgte, dass nicht alle Chromsäure reducirt war, d. h. dass bei einer gewissen Verdünnung Jodwasserstoff- und Chromsäure neben einander bestehen können, eine Thatsache, welche schon mehrfach beobachtet worden ist. Allein nach einiger Zeit ging die gelbe Farbe wieder in Blau über, nach abermaliger Entbläuung durch unterschwefligsaures Natron erschien die gelbe Farbe lichter als vorher, und diese Erscheinung des Nachbläuens wiederholte sich mehrere Male bis nach genügendem Zusatz des unterschwefligsauren Salzes endlich ein Gleichgewichtszustand eintrat, bei welchem die Flüssigkeit eine lichte meergrüne Farbe hatte und eine weitere Veränderung derselben nicht mehr stattfand. Das alsdann verbrauchte Volumen der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron stimmte mit jenem der angewandten Chromlösung nun zwar noch nicht vollkommen überein, kam ihm aber doch sehr nahe, woraus sich ergibt, dass Jodwasser-

---

\*) Journ. f. prakt. Chem. 103, p. 351.

\*\*) Die erhaltene Lösung hatte nicht ganz diesen Normalgehalt, ihr Wirkungswerth wurde mit reinem Jod bestimmt, und die Resultate der Beobachtungen durch Rechnung auf Volumina der Normallösung reducirt.

stoff- und Chromsäure nur kurze Zeit neben einander existiren können und dass die gegenseitige Zersetzung, wenn auch nur allmählich, bis ans Ende verläuft. — Wie zu erwarten stand, zeigte sich die Reduction der Chromsäure in desto kürzerer Zeit vollendet, je concentrirter die Lösung war, indem bei einer gewissen Concentration entweder gar keine oder doch nur eine so schwache Nachbläuung eintrat, dass 0,1 CC. der Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Salzes genügte, um sie wieder aufzuheben. Hat man verdünntere Lösungen längere Zeit ( $\frac{1}{4}$  bis 1 Stunde) stehen lassen, so tritt selbstverständlich auch keine Nachbläuung ein.

Als der Verf. Schwefelsäure zum Ansäuern anwandte, erhielt er, wie vorausszusehen war, keine günstigen Resultate. Zwar wurde aus 5 CC. der reinen Jodkaliumlösung durch Schwefelsäure (Menge und Stärke der letzteren ist nicht angegeben) nur soviel Jod ausgeschieden, dass 0,17 CC. des unterschwefligsauren Salzes zu dessen Umwandlung in Jodwasserstoff genügten, und wenn vorher noch 30 CC. Wasser hinzugefügt waren, fand nur eine Ausscheidung statt, welche 0,04 CC. jenes Salzes erforderte, allein wenn bei der Titrirung von 20 CC. des chromsauren Salzes, nach Zufügung von 5 CC. der Jodkaliumlösung, vor dem Säurezusatz mit 100 oder 200 CC. Wasser verdünnt war, und eine Nachbläuung eintrat, wurden nur zweimal 20,03, in zwei anderen Fällen nur 19,20 und 19,58 CC. des unterschwefligsauren Salzes verbraucht, ja in vier Fällen, wo 200 CC. Wasser zur Verdünnung angewandt waren, und der Punct der ersten Entbläuung absichtlich durch einen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron verhältnissmässig weit überschritten wurde, nur 18,58 bis 19,61 CC.; es trat dabei die erste Entbläuung meistens schon früh ein und folgte eine starke Nachbläuung, welche bedeutende Quantitäten unterschwefligsaures Natron zu ihrer schliesslichen Aufhebung erforderte, aber auch nicht gleichmässig, so dass die für letzteren Zweck nöthigen Quantitäten zwischen 2,3 u. 12,68 CC. schwankten. In allen Fällen war die Titrirung unmittelbar nach dem Ansäuern begonnen worden und der Verf. findet den Grund des ungenügenden Resultates darin, dass freie Chromsäure die unterschweflige Säure nicht wie das Jod zu Tetrathionsäure, sondern zu Schwefelsäure oxydire, was dann jedesmal eintreten müsse, wenn man bei der Aufhebung einer theilweisen Nachbläuung einen kaum zu vermeidenden kleinen Ueberschuss des Natronsalzes zufüge. Selbst wenn die Verdünnung mit 100 CC. Wasser erst nach dem Ansäuern vorgenommen wurde, betrug der Verbrauch des unterschwefligsauren Salzes nur 19,58 bis 19,91 CC.; es trat dann keine oder

nur eine sehr schwache Nachbläuung ein. — Wartete der Verf. nach dem Ansäuern mit dem Beginn des Titrirens längere Zeit,  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{2}$  Stunde, so erhielt er, wenn vor dem Ansäuern mit 200 CC. Wasser verdünnt war, ebenfalls keine günstigeren Resultate (in einem Falle nach 12 Stunden 19,49 CC. ohne Nachbläuung) und bei Anwendung von nur 100 CC. Wasser 20,09 bis 20,14 CC. Constant richtige Resultate (20,09 CC.) ergaben sich nur, wenn jede Verdünnung vermieden war, wobei denn auch, selbst wenn sogleich nach dem Ansäuern titriert wurde, keine Nachbläuung eintrat. — Der Verf. versuchte sodann, statt der Schwefelsäure Salzsäure (jedesmal 2 CC., die Stärke ist nicht angegeben). Bei Vermeidung aller Verdünnung und sofortigem Titriren wurden in zwei Versuchen 20 CC., beim Verdünnen mit 100 CC. Wasser vor dem Ansäuern und halbstündigem Verzuge bis zum Titriren in ebenso viel Versuchen 20,04 und bei Anwendung von 150 CC. Wasser und achtzehnstündigem Warten auch zweimal 20,09 CC. des unterschwefligsauren Salzes verbraucht. Nachbläuung trat nicht ein. Eine grössere Reihe von Versuchen (11) stellte der Verf. in der Art an, dass er in abgewogenen Mengen reinen Bichromats nach der beschriebenen Methode unter Anwendung von Salzsäure die Chromsäure bestimmte. In sechs Fällen waren die Resultate recht befriedigend, in vier anderen ergab sich ein Fehler zwischen 0,5 u. 0,8 pCt. der Chromsäure und in einem Falle stieg der Fehler auf 1,2 pCt. Bei 9 von den 11 Analysen fand der Fehler im positiven Sinne statt, so dass mehr Chromsäure gefunden wurde als vorhanden war, weshalb der Verf. der Ansicht ist, dass das Jod, welches zur Bestimmung des Titors des unterschwefligsauren Natrons gedient hatte, trotzdem, dass es mit grosser Sorgfalt über Jodkalium destilliert worden war, entweder nicht ganz trocken oder nicht völlig rein gewesen sei. Er macht deshalb den Vorschlag zur Titerstellung des unterschwefligsauren Natrons Jodkalium und chromsaures Kali anzuwenden, ein Vorschlag, welcher zu ausreichender Begründung wohl noch ausgedehntere Versuche erheischen möchte.

Bromwasserstoff wird nach dem Verf. von Chromsäure nur schwierig zersetzt. Eine kalt gesättigte Lösung von Kalibichromat riecht zwar beim Zumischen von Bromkalium und Salzsäure deutlich nach Brom, allein die Flüssigkeit ändert ihre Farbe nicht und Chloroform oder Aether nehmen beim Schütteln nur verhältnissmässig geringe Mengen Brom auf, weshalb sich bei entsprechender Verdünnung der Bromwasserstoff vielleicht wie die Salzsäure zu Chromsäure verhalten dürfte. Im Falle sich diess bewahrheiten sollte, glaubt der Verf. hierin

ein Mittel zur bequemen Bestimmung der Halogene in ihren Gemengen erblicken zu können.

### III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

#### 1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

**Molybdänsäure als Reagens auf Morphin.** Almén\*) hat die von Fröhde\*\*) angegebene Reaction auf Morphin mit molybdänhaltiger Schwefelsäure eingehend geprüft und gefunden, dass dieselbe manche Vorzüge besitzt und nicht allein auf Morphinium purum, sondern auch auf die meisten Morphinsalze anwendbar ist. Der Umstand, dass die prächtig violette Färbung, welche Morphin mit molybdänhaltiger Schwefelsäure gibt, auch bei Anwendung dieses Reagens auf Opium und morphinfreie Opiumextracte auftritt, schmälert den Werth für gerichtliche Fälle nicht, da in solchen das Reagens ja auf reines, isolirtes Morphin anzuwenden ist. (?? N.) Von älteren Reactionen glaubt Almén nur die bekannte Jodsäurereaction mit der Fröhde'schen vergleichen zu können, jedoch auch diess nur bei Anwendung der Mikrosublimation.\*\*\*) Almén sah ferner die von Fröhde†) mit salpetersauren Salzen und schwefelsaurer Morphinlösung erhaltene Färbung ebenfalls eintreten, doch hält er sie für wenig empfindlich, während er die von Fröhde angegebenen Reactionen mit Blutlaugensalz und Nitroprussidnatrium als untauglich verwirft.

---

\*) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 30. p. 87.

\*\*) Diese Zeitschr. 5. p. 214.

\*\*\*) Diese Zeitschrift Bd. 3, p. 46

†) a. a. O.