

tritt. Die so zur Bestimmung gelangende salpetrige Säure soll jedoch höchstens 1 cc der  $\frac{1}{10}$  Normal-Chamäleonlösung erfordern.

Die Ausführung der Methode ergibt sich aus folgendem Beispiel:

0,5 g reinen salpetersauren Kalis wurden in ungefähr 80 cc Wasser gelöst, 10 cc verdünnte Schwefelsäure\*) zugefügt und in die Lösung eine 15 cm lange Zinkstange gestellt. Nach zwölfstündiger Einwirkung setzte man auf's Neue 5 cc verdünnte Schwefelsäure zu, nahm nach Verlauf einer halben Stunde die Zinkstange heraus, spülte sie mit Wasser ab und prüfte nun mit übermangansaurem Kali, wie weit die Reduction vollständig sei. Das gebildete Ammoniak wurde dann nach Uebersättigen mit Natronlauge überdestillirt und mittelst vorgelegter Normalsäure in gewohnter Weise bestimmt.

Jeder zur Neutralisation des Ammoniaks verbrauchte Cubikcentimeter der Normalsäure zeigt 0,101 g, respective der  $\frac{1}{10}$  Normal-Chamäleonlösung 0,00505 g salpetersaures Kali an.

Bei Anwendung von 0,5 g salpetersauren Kalis ergaben die Beleg-

analysen	0,505 g	0,494 g
	0,499 <	0,496 <
	0,505 <	0,494 <

### III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

**W. Fresenius.**

#### 1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

**Ueber die Spectren der Kohlenstoffverbindungen** haben G. D. Liveing und J. Dewar\*\*) abermals eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, auf welche ich hier nur aufmerksam machen kann.\*\*\*)

**Zur Unterscheidung primärer und secundärer Amine und Phosphine von den tertiären.** H. Gal†) hat die Einwirkung des Zinkäthyls auf verschiedene Amine und Phosphine untersucht und gefunden, dass wenn eine primäre oder secundäre Verbindung vorliegt, eine Um-

\*) 1 Theil concentrirte Schwefelsäure und 3 Theile Wasser.

\*\*) Chem. News **46**, 293.

\*\*\*) Vergl. auch diese Zeitschrift **21**, 270 und 574.

†) Bulletin de la société chimique de Paris **39**, 582.

setzung stattfindet. Es bildet sich dann nämlich einerseits Aethan, welches als Gas entweicht, und andererseits eine Verbindung, die aus dem Amin oder Phosphin dadurch entsteht, dass das Zink an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffes tritt. Hat man aber eine tertiäre Verbindung, bei der also schon sämtliche Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt sind, so tritt keine Umsetzung ein.

Die Reaction geht schon bei ganz kleinen Quantitäten vor sich und zwar meist so heftig, dass der Verfasser vorzieht, das Zinkäthyl in ätherischer Lösung anzuwenden. Die Entwicklung des Aethans in gasförmigem Zustande lässt sich sehr leicht erkennen und zeigt mit Gewissheit an, dass die untersuchte Verbindung eine primäre oder secundäre ist, dagegen kann man nach Gal aus dem Ausbleiben der Reaction noch nicht mit Sicherheit auf eine tertiäre Verbindung schliessen.

Der Verfasser verspricht sich von seiner Methode namentlich auch einen guten Erfolg bei der Untersuchung der natürlichen Alkaloide. Man muss jedoch hierbei selbstverständlich zwischen den Substitutionsproducten des Ammoniaks und des Ammoniumoxydhydrats einen Unterschied machen, da bei den letzteren ja auch eine Einwirkung des Zinkäthyls auf den Sauerstoff eintreten kann.

**Ueber das Verhalten von Thymol und Carbolsäure gegen Reagentien** hat Eduard Hirschsohn\*) vergleichende Versuche angestellt und macht darüber folgende Angaben:

1. Millons Reagens gibt mit wässriger Thymollösung von der Concentration 1:1000 beim Kochen eine Trübung, dann rothviolette, beim Erkalten wieder trübe Lösung; bei einer Verdünnung von 1:16000 tritt nur noch schwache Rothfärbung ein; bei 1:32000 zeigt sich keine wahrnehmbare Reaction mehr. Carbolsäure dagegen, welche mit demselben Reagens eine je nach der Concentration mehr oder weniger prononcirte Rothfärbung zeigt, lässt sich noch in einer Verdünnung von 1:2000000 erkennen.

2. Chlorkalk und Ammoniak rufen in einer Thymollösung, die 1 Theil in 1000 Theilen Wasser enthält, beim Kochen Trübung und nach einiger Zeit Grünfärbung hervor, bei einer Concentration von 1:2000 und 1:4000 zeigt sich nur noch Trübung;

---

\*) Pharm. Journ. and Transact. [3. Ser.] Nr. 576 p. 21; durch Ber. d. deutsch. chemischen Gesellschaft zu Berlin 14, 2306.