

der Reaction als den Uebergang der Farbe der Lösung aus reinem Gelb in Gelbroth zu erhalten, setzt der Verf. der zu titirenden Lösung der Ferrocyanverbindung eine Spur eines löslichen Eisenoxydsalzes zu. Die Flüssigkeit nimmt dann eine blaue Farbe an, welche bei dem Zusatz der Schwefelsäure in Blaugrün übergeht. Letztere Färbung erhält sich so lange als noch unverändertes Ferrocyan gegenwärtig ist und geht erst mit dem Verschwinden der letzten Spur desselben in eine gelbe über, die durch weiteren Zusatz von übermangansauerm Kali ins Röthliche zu spielen beginnt. Mit dem Verschwinden der grünen Färbung ist sonach ganz präcis das Ende der Operation angezeigt. Mit dieser Modification ausgeführte Versuche ergaben 99,88 bis 100,17 Proc. Ferrocyankalium. — Der Verf. hält dafür, dass die rasche und sichere Titrirung, welche das Ferrocyankalium mit übermangansauerm Kali zulässt, in Verbindung mit den geringen Umständen, welche seine Reinigung und Auflösung verlangen, ferner mit der Beständigkeit, welche es beim Aufbewahren zeigt und besonders mit seinem hohen Atomgewicht, es ganz besonders zur Ermittlung des Titors einer Lösung von übermangansauerm Kali geeignet erscheinen lasse.

Sollen Ferridcyanverbindungen maassanalytisch bestimmt werden, so empfiehlt der Verf. Natriumamalgam als Reductionsmittel, von welchem man ein paar erbsengrosse Stücke in die neutrale oder alkalische, in einem mehr hohen als weiten Gefässe befindliche ferridcyanhaltige Lösung eintragen soll, worauf dann, ohne Mithülfe von Wärme die Reduction sich in mindestens zehn Minuten vollende.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber eine besondere Art der Auflösung des Jod's bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen. Hlasiwetz*) hat die Beobachtung gemacht, dass wässrige Lösungen von Resorcin, Orcin und Phloroglucin, besonders beim Erwärmen, beträchtliche Mengen

*) Wiener Berichte der Academie 1867. pag. 131.

Jod auflösen, ohne sich zu färben. Unmittelbar um das eingetragene Jod herum bildet sich eine gelbbraune Schichte, die beim Umrühren unter Entfärbung verschwindet. Man kann die Flüssigkeit kochen, ohne dass eine Spur Joddampf fortgeht, erst wenn ihr Lösungsvermögen überschritten ist, färbt sie sich und gibt beim Erhitzen Joddampf aus. Diese Lösungen reagiren fast ganz neutral und es bildet sich kein, oder nur Spuren von Jodwasserstoff. Eine Stärkelösung zeigt kein freies Jod an; ebensowenig wird Schwefelkohlenstoff beim Schütteln damit gefärbt. Ja, man kann sogar den Versuch umkehren und findet, dass eine dunkelviolette Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit der Lösung einer der genannten Substanzen total entfärbt wird. — Bereitet man sich eine verdünnte alkoholische Jodlösung von bestimmtem Gehalt und versetzt andertheils die Lösung einer gewogenen Menge der Substanz mit einigen Tropfen dünnen Stärkekleisters, so kann man mit der ersteren die letztere unter denselben Erscheinungen abtitriren, wie Jod mit schwefliger Säure. Die Concentration der Flüssigkeiten und die Temperatur bedingen Differenzen, die Verfasser durch eine grössere Versuchsreihe festzustellen beabsichtigt. — Die Verbindungen, die das Jod mit diesen organischen Substanzen eingeht, sind von der losesten Art. Selbst beim vorsichtigsten Abdampfen der Flüssigkeiten im Vacuum zersetzen sie sich; es krystallisirt allmählich die Substanz unverändert aus, das Jod wird frei und beschlägt die Wände der Glocke. Doch kann andertheils, da die Flüssigkeiten nicht die Reaction des freien Jod's zeigen, dasselbe nicht in der gewöhnlichen Art gelöst sein. Der Vorgang, für welchen sich kein vollkommen analoger Fall anführen lässt, hält gewissermaassen die Mitte zwischen Lösung und chemischer Verbindung; er scheint eine Molecularaddition von geringster Beständigkeit zu sein. — In viel geringerem Grade zeigen auch die wässerigen Lösungen vieler anderer organischer Substanzen dieselbe Eigenschaft.

Ueber die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit der Pikrinsäure und ihre Anwendung in der Analyse. I. Darstellung. Zur Darstellung dieser bekanntlich von Fritzsche entdeckten Verbindungen, bedient sich Berthelot*) einer bei 20 bis 30° C. gesättigten Lösung von Pikrinsäure in gewöhnlichem Alkohol, welche Derselbe auf dreierlei Weise auf die Kohlenwasserstoffe einwirken lässt.

*) Bulletin de la société chimique 1867. pag. 30.