

Überchlorsäure als mikrochemisches Reagens

Von
Viktor Cordier

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie der technischen Hochschule
in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Der Beginn der vorliegenden Arbeit fällt in das Jahr 1916. Ich untersuchte damals, einer Anregung Herrn Professor Emichs folgend, die Verwendbarkeit der Überchlorsäure als mikrochemisches Reagens, und gewann in Kürze ein ziemlich umfangreiches Material. Leider mußte bald darauf die Arbeit aus äußeren Gründen unterbrochen werden. Inzwischen erschien die schöne Untersuchung von G. Denigès »Das Natriumperchlorat als allgemeines Reagens für die Mikrochemie«.¹ Die vorliegende Veröffentlichung erhebt daher selbstverständlich keinerlei Prioritätsansprüche und soll bloß als eine Ergänzung, respektive Bestätigung der Angaben von Denigès angesprochen werden.

An die meistens schwerlöslichen Perchlorate von organischen, basisch reagierenden Körpern, als an eine neue Form des Nachweises in der Mikrochemie zu denken, ist, wie also Denigès gezeigt hat, nicht von der Hand zu weisen, denn auch aus der sonstigen neueren und neuesten Literatur ließe sich eine lange Liste von Fällen aufstellen, wo überchlorsaure Salze organischer und auch anorganischer Substanzen zur Identifikation derselben, ähnlich den Pikraten und Chloroplatinaten, allerdings makrochemisch benutzt wurden.² In dieser Liste kämen nicht nur stickstoffhaltige

¹ Ann. Chim. analyt. appl. 22, 103 bis 105, u. Chem. Centrbl., 1917, II., 648.

² Vgl. hierzu z. B. unter anderen: Hofmann u. seine Mitarbeiter. Berl. Ber., 1909, 2031 u. 4856; 1910, 183, 178 u. 1080; 1911, 1766. Baeyer, Berl. Ber., 1910, 2337. Baeyer u. Piccard, Ann. d. Chem., 407, 332 bis 369. Weinland u. Herz, resp. Paschen, Berl. Ber., 1912, 2662, resp. Zschr. f. anorg. Chem. 92, 81 bis 118. Kehrman u. Mitarbeiter, Berl. Ber., 1915, 318 bis 328; 1916, 2831 bis 2838; 1917, 1662 bis 1667; 1919, 130 bis 141. Meyer u. Billroth, Berl. Ber., 1919, 1476 bis 1489. Zschr. f. anorg. Chem., 32, 363. Weitz, Ann. d. Chem., 410, 117, 222. Ephraim u. Bolle, Berl. Ber., 1915, 1770 bis 1777. Bödecker, Ann. d. Chem., 71, 59 ff. Fichter u. Mitarbeiter, Zschr. f. anorg. Chem., 91, 134 u. 98, 141. Pfeiffer, Ann. d. Chem., 412, 316 ff. usw.

Basen und Alkaloide, sondern auch Carbonium-, Oxonium-, Thioniumverbindungen, Jodsalze, Farbstoffe verschiedenster Klassen, dann Äther, Ester usw. vor. Allerdings wären nicht alle diese Perchlorate für mikrochemische Zwecke geeignet, da sie einesteils zu leicht löslich sind, andernteils nur aus alkoholischer oder gar ätherischer Lösung (z. B. Triphenylcarbinolperchlorat) kristallisieren; jedenfalls aber darf man an der Brauchbarkeit der Überchlorsäure, sei es im freien Zustande, sei es in Form eines ihrer leicht löslichen Salze (NaClO_4), als mikrochemisches Reagens, das ziemlich ausgedehnte Anwendung finden kann, nicht mehr zweifeln.

Zu meinen Versuchen verwendete ich durchwegs organische Verbindungen und fast ausschließlich — wo es nicht der Fall war, wird es besonders angegeben werden — eine Überchlorsäure vom spezifischen Gewichte 1·2, was einer zirka 40prozentigen Lösung derselben entspricht. Als Lösungsmittel wurde womöglich Wasser benützt, eventuell auch Alkohol, was aber infolge der raschen Verdunstung desselben, und seiner Eigenschaft, am Objektträger so weit als möglich, d. h. also bis zu den Rändern, sich auszubreiten, recht mißlich ist. Diesem letzteren Übelstand kann man mit Erfolg dadurch begegnen, daß man sich am Objektträger nebeneinander mehrere, der verschiedenen Tropfengröße angepaßte, kreisförmige oder quadratische Felder, mit dem Durchmesser, respektive der Seitenlänge von 2 bis 6 *mm*, durch ziemlich tief eingeritzte Furchen abgrenzt. Dasselbe kann man auch dadurch erreichen, daß man auf den Objektträger erst ein kreisförmiges Deckgläschen von denselben Dimensionen legt und auf diesem die Mikroreaktion ausführt. Dabei ist nur darauf zu achten, daß das Deckgläschen nicht an den Platindraht oder an die Kapillare, womit man die Tropfen aufbringt, anklebt. Die alkoholische Lösung kann dann nur bis zum Rande des jeweiligen Feldes vordringen, bleibt als Tropfen beisammen, wodurch dann auch die allzurache Verdunstung wenigstens etwas hintangehalten wird. Außerdem kamen versuchsweise auch andere Flüssigkeiten als Solventien zur Anwendung teils zu dem Zweck, um eben das rasche Eintrocknen zu vermeiden, teils um sich bei wasserunlöslichen Körpern die jedesmalige Herstellung eines wasserlöslichen Salzes zu ersparen, respektive um in einer Solution der betreffenden Substanz selbst die Reaktion ausführen zu können. Als solche Lösungsmittel wurden Chloroform, Benzol, Xylol, Glykol und Nitrobenzol — alle diese allerdings mit wenig Glück, da sich die ersten drei überhaupt nicht, Nitrobenzol und Glykol nur in ganz wenigen Fällen als brauchbar erwiesen — dann aber Glyzerin, entweder ganz rein oder mit wenig Wasser, respektive Alkohol oder Salzsäure versetzt, angewendet.¹ Dieses Letztere löst eine ganze Reihe der in den Kreis

¹ Glyzerin als Lösungsmittel wird schon einige Zeit in der Mikrochemie und auch zu anderen Zwecken mit wechselndem Erfolge gebraucht. Em. Senft führt seinen Zuckernachweis mikrochemisch in Glyzerin aus und konstatiert, daß es sich

der Untersuchung gezogenen Substanzen leicht auf, aus der Lösung kristallisiert dann auf Zusatz von Überchlorsäure das Perchlorat zumeist in denselben Formen und ebenso schön aus, wie z. B. aus Wasser, nur mit dem Vorteil, daß man das Präparat auch ohne Deckglas stunden-, ja tagelang frei liegen lassen kann, ohne daß von der Reinheit und Schärfe der typischen Krystallgestalten etwas eingebüßt wird. Es scheint daher das Glycerin sich als Lösungsmittel für organische Verbindungen in der mikrochemischen Praxis ganz gut zu eignen. Daß in manchen Fällen verdünnte Salz-, Schwefel- oder auch Essigsäure zur Auflösung gebraucht wurde, ist wohl kaum hervorzuheben nötig. Zuweilen wurde endlich auch die reine Substanz selbst zur Mikroreaktion verwendet, wobei, wie ja vorauszusehen, die Schönheit und Klarheit der Krystallisation nicht den wünschenswerten Grad erreichte. Die Fällungen wurden fast ausschließlich, wie gewöhnlich, bei Zimmertemperatur ausgeführt und erschienen, wenn überhaupt, meistens sofort so, daß der charakteristische Krystallhabitus ohne weiters erkannt werden konnte, nur in einigen Fällen war ein Umkrystallisieren am Objektträger notwendig.

Die auf die angegebene Weise unter den erwähnten Bedingungen gewonnenen Resultate sind der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

Zu einigen dieser Reaktionen wäre noch etwas Spezielles zu bemerken, und zwar der direkte Nachweis der Alkaloide in den Rohmaterialien Chinarinde und Cocablättern sowie des Guanins im Guano, resp. in Fischschuppen.

Um Chinin zu identifizieren, braucht man bloß die Rinde — ich nahm hierzu solche von *Cinchona succirubra* und *Cinchona huanoco* — fein zu zerreiben und eine Probe des Pulvers am Objektträger mit Überchlorsäure zu versetzen. Es erscheinen dann sehr bald die schwach doppelbrechenden Krystalle des Chininperchlorates. Will man ganz sicher gehen — denn diese Reaktion versagt zuweilen — so reibt man die Rinde — dazu wurde eine von *Cinchona huanoco* verwendet — mit Salzsäure zusammen, kocht, filtriert, dampft den sauren Auszug am Objektträger bis zur Trockene ein, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit Überchlorsäure, worauf die Chininperchloratkrystalle sicher erscheinen. Vom Cinchonin war bei diesen Versuchen nie etwas zu sehen. Der Nachweis desselben gestaltet sich denn auch etwas umständlicher.

sehr gut bewährt (Wiener Akademieberichte, 1904, 113, Abt. 1, p. 7 ff.). Ebenso empfiehlt A. Recoura Glycerin zur Darstellung kolloider Lösungen, speziell von kolloidem BaSO_4 (Zeitschr. f. Elektrochem., 1911, 17, 322 u. Zeitschr. Koll., 2, 321 bis 324 u. 354 bis 357 sowie Biochem. Zeitschr., 9, 537 bis 550).

I. Reaktionen, die nach den gemachten Erfahrungen in die mikrochemische Praxis unbedingt aufgenommen werden können:¹

Nr.	Substanz	Lösungsmittel	Farbe und Kristallhabitus des Perchlorates	Optisches Verhalten	Empfindlichkeit (in μg)	Anmerkungen
1.	Trimethylaminchlorhydrat (Sammlung ²)	W. A. G.	Farblose Nadelaggregate Ebenso Weiß, scheinbar gelatinös	Doppelbrechend, gerade Auslöschung Dasselbe	0·1	
2.	Tripopylamin (Kahlbaum)	A. G.	Nadeln, zu federfahnenartigen Aggregaten vereint, farblos. Farblose, schlechte Kristallisation	Schwach doppelbrechend \pm , ³ Schwach doppelbrechend \pm	0·005	Die feste Substanz gibt eine weiße, mikrochemisch nicht brauchbare, dicke Fällung
3.	Trisobutylamin (Kahlbaum)	A. G.	Nadeln, zu federfahnenartigen Aggregaten vereint, farblos Farblose, schlechte Kristallisation	Schwach doppelbrechend \pm	0·0014	
4.	Tetramethylammoniumjodid (Sammlung)	W. G.	Farblose, derbe Prismen Farblose Dendriten	Schwach doppelbrechend, gerade Auslöschung — Schwach doppelbrechend	0·0004	Mit 20 prozentiger HClO_4 und nach kurzem Stehen erscheinend In Glycerin ist das Perchlorat schwerer löslich als in Wasser
5.	Tetraethylammoniumchlorid (Kahlbaum)	W. G.	Farblose Prismen und Stäbchen Ebenso	Schwach doppelbrechend, gerade Auslöschung Dasselbe	0·08	

6.	Tetrapropyl- ammoniumjodid (Kahlbaum)	W. G. N.	Farblose, lange Nadeln und Stäbchen Farblose, lange Nadeln Farblose, derbe Krystalle	Schwach doppel- brechend, gerade Aus- löschung — Dasselbe Dasselbe	0·00003	Verpufft beim Erwärmen. Mit freier $\text{HAlNO}_4 + \text{HClO}_4$ als Re- agens treten deutlich rotgefärbte Mischkrystalle auf Nicht so schön wie aus Wasser Verpufft beim Erwärmen
7.	Phenylhydrazin (Kahlbaum)	W.+Ch. G. A. N.	Seidenglänzende, dicke, lange Prismen, farblos Ebenso Ebenso Farblose, lange, stark ver- filzte, haarähnliche Nadeln	Stark doppelbrechend, gerade Auslöschung — Dasselbe Dasselbe Doppelbrechend	0·02	Verpufft beim Erwärmen In $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ ist die Fällung am schwersten löslich Schmelzpunkt des Perchlorates 181·5 C. Die Reaktion erscheint nicht prompt, erst beim län- geren Stehen oder schwachem Erwärmen
8.	Hexamethylentetra- min (Urotropin) (Chem. Fabrik von E. Sebring)	W. G. G.+W. (1:1) Gl.	Quadratische Krystalle, die sich bald in Kreuze ver- wandeln, farblos Ebenso Ebenso Ebenso	Sehr schwach doppel- brechend Dasselbe Dasselbe Dasselbe	0·001	Die Krystalle erscheinen sofort. Überschuß von HClO_4 ist vor- teilhaft Nicht so schön wie aus $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3$ allein Ebenfalls weniger schön
9.	Triphenylguanidin- chlorhydrat (Sammlung)	G.	Derbe, zu Rosetten ange- ordnete Prismen, farblos	Stark doppelbrechend	0·008	Verpufft beim Erwärmen. Die zuerst entstehende Emulsion geht durch Reiben rasch in die Krystalle über

¹ Als Abkürzungen für die Namen der Lösungsmittel werden in den Tabellen folgende gebraucht werden, und zwar für: $\text{HCl} = \text{Ch}$,
 $\text{I}_2\cdot\text{SO}_4 = \text{S}$, $\text{H}_2\text{O} = \text{W}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{A}$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{Gl}$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3 = \text{G}$ und für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 = \text{N}$.

² »Sammlung« bedeutet, daß das Präparat der hiesigen Laboratoriumssammlung entstammt.

³ Wo die Krystalle in der Längsrichtung Additions-, resp. Subtraktionsfarben zeigten, werden sie durch + oder — als optisch positiv,
resp. — als optisch negativ in den Tabellen gekennzeichnet.

Nr.	Substanz	Lösungs- mittel	Farbe und Krystalhabitus des Perchlorates	Optisches Verhalten	Empfindlich- keit (in <i>mg</i>)	Anmerkungen
10.	Pyridin (Sammlung)	G.	Derbe, scheinbar kubische oder rhombische Krystalle und Stäbchen, farblos	Stark doppelbrechend, gerade Auslöschung —	0·002	Ist man in die Nähe der Emp- findlichkeitsgrenze gelangt, so erscheinen die Krystalle erst nach kurzem Stehen eisblumenartige Gebilde
		A. W.+Ch.	Ebenso Farblose, derbe, 6 seitige Krystalle, Stäbchen und Nadeln	Dasselbe Stark doppelbrechend, gerade Auslöschung		Zuweilen sind die Krystalle perlschnurähnlich aneinander gereiht
11.	Chinolin (Sammlung)	G.	Dünn, rechtwinklige Stäb- chen und rhombische Platten, farblos	Doppelbrechend, gerade Auslöschung —	0·1	Die Substanz selbst gibt weiße, eisblumenartige Krystalle
		A.	Farblose, eisblumenartige Krystalle			
12.	Chinaldin (Kahlbaum)	W.+Ch.	Schwach gelbe, feine Nadeln, kurze und längere Prismen sowie 6seitige Platten und Rosetten	Stark doppelbrechend, gerade Auslöschung	0·004	Schmelzpunkt des Perchlorates 125° C unter Zersetzung Durch Reiben wird die Kry- stallisation beschleunigt Die Substanz selbst gibt zu- erst eine Emulsion, nach dem Impfen dieselben Krystalle
		G.	Ebenso	Dasselbe		Vgl. Hofmann, Metzler und Höbold, Berl. Ber. 1910, 1080ff. Schmelzpunkt des Perchlorates 238° C unter Zersetzung Am besten ist es, zum Tropfen HClO ₄ zuerst die feste Sub- stanz und dann Alkohol zu- zusetzen
13.	Akridin (Sammlung)	A.	Feine, lange, hellgelbgrüne Nadeln	Stark doppelbrechend, gerade Auslöschung —		

						Bei der Bestimmung der Empfindlichkeit ist polarisiertes Licht vorteilhaft
14.	Cinchonamin (Sammlung)	G. W.+Ch. A. W.+S. G.+S.	Ebenso, aber schöner ausgebildet. Ebenso, am schönsten ausgebildet Farblose, wenig charakteristische Fällung Farblose, komma- oder keilförmige Krystalle Ebenso	Dasselbe Dasselbe Stark doppelbrechend, gerade Auslöschung + Dasselbe	0·00006 0·0002	Die H_2SO_4 soll sehr verdünnt und die $HClO_4$ im Überschuß sein
15.	Scopolaminbromhydrat (Merck)	W. G. Gl.	Farblose, särgähnliche Krystalle Ebenso und unregelmäßige Platten Ebenso	Stark doppelbrechend, schiefe Auslöschung Dasselbe Dasselbe	0·02	Krystallisiert erst nach einiger Zeit
16.	Cinchoninbromhydrat (Zimmer u. Comp.)	W. G.	Feine, lange, zu Sternen oder Rosetten angeordnete Nadeln und Prismen, farblos Ebenso und X-förmige Zwillingkrystalle	Stark doppelbrechend, schiefe Auslöschung + Dasselbe	0·001	Vgl. Bödecker, Ann. d. Chem. 71, 59 u. Dauber, Ann. d. Chem. 77, 66. Die zuerst entstehende Emulsion krystallisiert rasch bei schwachem Reiben. Neben 5 Teilen Chinin ist 1 Teil Cinchonin noch nachweisbar; allerdings nur durch Impfen

Nr.	Substanz	Lösungs- mittel	Farbe und Krystallhabitus des Perchlorates	Optisches Verhalten	Empfindlich- keit (in μg)	Anmerkungen
17.	Chininsulfat (Sammlung)	Ch. + W.	Feine, farblose Nadeln	Schwach doppel- brechend	Da die Reak- tion zu un- scharf ist, kann eine Empfind- lichkeit kaum bestimmt wer- den. Mikro- chemisch nicht besonders brauchbar	Die feste Substanz gibt die- selbe Krystallisation Vgl. Böödecker, Ann. d. Chem. 71, 61. Er beschreibt »wenig regelmäßige Prismen« Erscheint beim Fällen aus schwefelsaurer Lösung eine Emulsion, so ist sie auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen
18.	Cocain (Sammlung)	W. + Ch. G.	Rhombische und quadri- sche, farblose Krystalle (Stäbchen) Ebenso, aber weniger schön	Doppelbrechend Dasselbe	0·002	Vgl. Denigès, Ann. Chim. anal. appl. 1913, 64 Hier ist eine 15- bis 20pro- zentige HClO_4 am geeignetsten. Die zunächst entstehende Emul- sion geht durch kurzes Reiben in Krystalle über
19.	Veratrin (Merck)	W. + Ch. G.	Dicker, feinkrystallinischer Niederschlag, farblos Ebenso	Nicht doppelbrechend, im durchfallenden Licht braun Dasselbe	0·002	Vgl. Denigès, Ann. Chim. anal. appl. 22, 103 bis 105 und Böödecker, Ann. d. Chem. 71, 63 Starke Vergrößerung vorteilhaft
20.	Guanin (Schuchardt)	W. W. + Ch. G. + Ch.	Farblose, rhombische Prismen Ebenso Ebenso	Stark doppelbrechend, schiefe Auslöschung Dasselbe Dasselbe	0·001	Die Reaktion gelingt am besten wie folgt: zuerst eine Spur der Substanz mit dem Tropfen H_2O und dann mit HClO_4 ver- setzen, es tritt zunächst Lösung und dann Ausscheidung des Perchlorates ein, das sich in einer Zeit wieder löst, da ein H_2O -haltiges, leicht lös- liches Perchlorat zu entstehen scheint

Nachdem einige Fehlversuche, Fällen eines schwefelsauren Auszuges mit Überchlorsäure, Behandeln des salzsauren Rindenextraktes mit Chloroform, behufs Trennung der beiden Hauptalkaloide und Zusatz des Fällungsmittels zu keinem positiven Resultat geführt hatten, erreichte ich mein Ziel endlich auf folgendem Wege: *Cinchona succirubra* (zirka 0.02 g) wurde nach R. Eder¹ der Mikrosublimation im Vakuum bei einer Badtemperatur von 194 bis 200° C unterworfen. Das Sublimat, aus einem öligen Anhauch und aus Prismen, respektive Nadeln, die zu Y-artigen Gebilden zusammengesetzt sind, bestehend, stimmt vollständig mit dem aus reinem Cinchonin erhaltenen überein und gibt mit Überchlorsäure sofort die charakteristischen, stark doppelbrechenden Cinchoninperchloratkrystalle. Zuweilen ist kurzes Reiben mit dem Impfstift zur Beschleunigung der Krystallisation vorteilhaft; jedenfalls soll die Überchlorsäure hier zirka 10prozentig sein. Der beim Sublimieren entstehende ölige Beschlag stört die Reaktion weiter nicht, sofern nur auch deutlich ausgebildete Krystalle vorhanden sind.

Um in den Cocablättern das Cocain nachzuweisen, verfährt man wie folgt: ein kleines Blattstück wird in einen Tropfen schwacher Salzsäure gelegt, am Mikrobrenner ganz kurz erwärmt und dann mit 15prozentiger Überchlorsäure versetzt. Sollte die Reaktion wider Erwarten ausbleiben, so dampft man die Extraktlösung am Objektträger zur Trockene ein und fügt dann erst die Überchlorsäure hinzu.

Im Guano das Guanin mit der Perchloratreaktion zu finden, gelingt ganz leicht. Das feingepulverte Material wird am Objektträger mit Überchlorsäure zusammengebracht und ganz schwach erwärmt, worauf die rhombischen Prismen des Guaninperchlorates sehr bald aus dem Guano herauszuwachsen beginnen. Mit den guaninhaltigen Schuppen der Gold- und Silberfische gelang die Reaktion bisher nicht.

Bezüglich des Veratrins sei noch erwähnt, daß ich Denigès entgegen, das Perchlorat aus schwach salzsaurer Lösung nicht als Emulsion, sondern bei genügend starker Vergrößerung (1500fach) als feinkrystallinischen Niederschlag erkennen konnte.

Die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Reaktionen, obwohl auch durchwegs positiv, sind wohl von denen der ersten zweckmäßig zu sondern, da ihre Empfindlichkeit durchwegs eine geringe ist, sie häufig nur bei Anwendung der betreffenden Substanz als solche zustande kommen und sonst auch, vermutlich wegen der nicht genug geringen Löslichkeit der Perchlorate, erst durch verschiedene Kunstgriffe, langsames Erwärmen, respektive Abkühlen, längeres Stehenlassen usw. zum Vorschein gebracht werden können. Für die mikrochemische Praxis dürften sie daher als weniger geeignet bezeichnet werden müssen.

Daß in dieser Tabelle der »wenig empfindlichen« Reaktionen auch Verbindungen vorkommen, deren Perchlorate Denigès als mikrochemisch brauchbar empfiehlt, dürfte seinen Grund darin haben, daß ich nicht, wie er, in Essigsäure als Solvens, sondern eben mit anderen Lösungsmitteln arbeitete.

¹ R. Eder, Dissert. Zürich 1912.

II. Reaktionen, die weniger oder gar nicht empfindlich sind.

Nr.	Substanz	Form der Anwendung	Krystallform und Farbe des Perchlorates	Optisches Verhalten	Anmerkungen
1.	Äthylendiamin-chlorhydrat (Sammlung)	in Subst. W. G. Gl.	Derbe Prismen, Platten und Nadeln, farblos Dieselbe Dieselbe Farblose, rechtwinklige Stäbchen	Sehr schwach doppelbrechend Dasselbe Dasselbe Dasselbe	Erscheint erst nach dem Erwärmen. Gelingt schlecht Desgleichen Auch nach dem Erwärmen schwer zu erhalten Erst nach dem Erwärmen sichtbar
2.	Hydrazinhydrat (Kahlbaum)	W.	Quadratische und rhombische Platten und Prismen, farblos	Doppelbrechend, gerade Auslöschung +	Erscheint erst nach dem Erwärmen und Reiben oder Impfen. Ist jedenfalls nicht empfindlich
3.	Semicarbazid-chlorhydrat (Merek)	W.	Farblose, kleine spindelförmige Stäbchen	Schwach doppelbrechend, gerade Auslöschung +	Erscheint erst nach dem Erwärmen
4.	Anilin (Sammlung)	in Subst. A. N.	Emulsion Farblose, rhombische Nadeln und Platten Farblose Platten	Sehr stark doppelbrechend, gerade Auslöschung Sehr stark doppelbrechend	Vgl. M. Beamer und F. W. Clark, Berl. Ber., XII, 1066 Erscheint erst nach dem Eindunsten
5.	Dimethyl- <i>p</i> -Phenylendiamin (Merek)	W.	Spieße, Platten, Prismen und Sargdeckel, farblos	Stark doppelbrechend, gerade Auslöschung	Erscheint erst nach dem Eindunsten und Impfen
6.	Tribenzylamin (Kahlbaum)	A.	Gitterartig angeordnete feine Nadeln, farblos	Schwach doppelbrechend	Zur festen Substanz muß zuerst der Tropfen HClO_4 , dann erst Alkohol zugesetzt werden
7.	Guanidincarbonat (Sammlung)	W.	Lange, farblose Nadeln	Stark doppelbrechend, schiefe Auslöschung	Nach dem Eindunsten wird die Krystallisation erst sichtbar, da das Perchlorat leicht löslich zu sein scheint

8.	<i>o</i> -Phenylbiguanid- nitrat (Sammlung)	W	Lange, farblose, prismatische Nadeln	Stark doppelbrechend	Perchlorat sehr leicht löslich, daher Kristallisation erst nach dem Eindunsten
9.	Xanthin (Merck)	in Subst.	Wetzsteinartige Kristalle, farblos	Stark doppelbrechend, schiefe Auslöschung	In C_2H_5OH und $C_2H_4(OH)_2$ schlechte Fällung
10.	Piperin (Sammlung)	A.	Gelbe, kleine, rhombische Kristalle	Stark doppelbrechend	Vgl. Bödecker, Ann. d. Chem. Zf. 63. Die Kristalle sind nur schwierig zu erhalten. In $C_3H_5(OH)_2$ schlechte Fällung
11.	Codein (Merck)	in Subst.	Kurze, dicke Prismen und Stäbchen, farblos	Stark doppelbrechend, gerade Auslöschung	Vgl. Denigès, Ann. chim. anal. appl. 22, 103. Bödecker, Ann. d. Chem. Zf. 59, beschreibt »büschelförmige Kristallnadeln«. Reiben, Impfen und 15- bis 20pro- zentige $HClO_4$ erforderlich. Beim Stehen an der Luft verschwinden die Kristalle
12.	Sparteinchlor- hydrat (Merck)	G.	Farblose, farrenkrautartige Kristallisation	Doppelbrechend	Erscheint erst nach vorsichtigem Erwärmen und langsamen Abkühlen
13.	Strychnin (Sammlung)	in Subst. A.	Schwach gelbliche, derbe, kubische Kristalle Dieselbe	Stark doppelbrechend Dasselbe	Vgl. Denigès, Ann. chim. anal. appl. 22, 103 bis 105. Bödecker, Ann. d. Chem. Zf. 62, spricht von »kleinen rhombischen Prismen« Die Kristalle erscheinen erst langsam nach einiger Zeit
14.	Brucin (Sammlung)	W.+Ch.	Prismen, Spieße, kugelige Drusen und Nadeln, farblos	Stark doppelbrechend	Vgl. Denigès, Ann. chim. anal. appl. 22, 103 bis 105. Bödecker, Ann. d. Chem. Zf. 59, beschreibt hier »glänzende Prismen«.

Schließlich dürfte es nicht überflüssig sein, auch das Verzeichnis jener Körper anzuführen, die trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, trotz Variation der Temperatur und Konzentration, wenigstens unter den gewählten Bedingungen absolut keine Perchloratkrystallisation geben wollten.

III. Reaktionen, die kein positives Resultat ergeben, und zwar mit den Verbindungen:

Triamylamin.	Diphenylamin.
Triäthylaminchlorhydrat.	Diphenylcarbazid.
Nitrophenylhydrazin.	Triphenylcarbinol.
Amidoguanidinbicarbonat.	Nicotin.
Diphenylguanidin.	Atropin.
Benzylbiguanidchlorhydrat.	Berberin. ¹
<i>p</i> -Toluylobiguanidchlorhydrat.	Solaninchlorhydrat.
Kreatin.	

Herrn Dr. Ing. Karl Stieger, der die Empfindlichkeitsgrenzen von Trimethylaminchlorhydrat, Tripropylamin, Triisobutylamin, Phenylhydrazin, Triphenylguanidinchlorhydrat, Chinolin, Guanin und Scopolaminbromhydrat ermittelte, sage ich für diese Mithilfe meinen besten Dank.

¹ Vgl. Denigès l. c.