mit etwa seinem halben Gewicht gebrannten Kalkes versetzt hat, ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler und destilliert nunmehr in einen trockenen Kolben ab. Im Destillat bringt man reine getrocknete Oxalsäure zur Lösung und kocht wiederum eine Stunde. Beim Erkalten scheidet sich der Oxalsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 54° kristallinisch ab, während der Diäthylester der Oxalsäure flüssig ist.

Aufrecht¹⁾ destilliert 100 *ccm* der Probe, verdünnt 30 *ccm* des Destillates mit 100 *ccm* Wasser und oxydiert durch Zugabe von 20 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 10 *g* Kaliumbichromat unter guter Kühlung. Nachdem die Mischung mehrere Stunden gestanden, werden 20—30 *ccm* abdestilliert und das Destillat mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt. 10—20 *ccm* dieser Lösung erhitzt man mit 2 *ccm* Dimethylanilin und 1 *ccm* verdünnter Schwefelsäure in verschlossener Flasche 5 Stunden auf etwa 70° und treibt, nachdem man alkalisch gemacht, das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleisuperoxyd oxydiert. Ist Methylalkohol zugegen, so entsteht auch in starker Verdünnung eine prachtvoll blaue Färbung, die durch Erwärmen noch intensiver wird.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung von Arsen in organischen Verbindungen gibt Giuseppe Bressanin²⁾ an. Sie beruht auf der Unlöslichkeit von Arsenjodid in Schwefelsäure oder Salzsäure und lässt sich verwenden zur Bestimmung von Arsen in Natriumkakodylat, Arrhenal, Atoxyl und Salvarsan. In diesen Fällen sind die Substanzen jedoch zunächst zur Zerstörung der organischen Substanz etwa zwei Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen.

Anschliessend folgt noch eine Reihe Reaktionen des Salvarsans.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über Nachweis und Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol und Ameisensäure veröffentlicht R. F. Bacon³⁾ eine Arbeit.

¹⁾ Pharm. Zeitung **57**, 33; durch Chem. Zentralblatt **83**, I, 606.

²⁾ Boll. Chim. Farm. **50**, 727; durch Journal of the chemical Society **100**, 1133.

³⁾ Circular, U. S. Dept. of Agriculture 1911; durch The Analyst **36**, 507.

Bei Substanzen, welche sehr kleine Mengen Alkohol enthalten gelingt die Konzentration desselben, wenn man die Lösung erst nach Zusatz von beträchtlichen Mengen Natrium- oder Kalziumchlorid destilliert und diese Operation nochmals mit dem Destillat wiederholt. Man erhält auf diese Weise eine 2—4-prozentige Lösung. Säuren sind vorher zu neutralisieren. Dann bestimmt man das spezifische Gewicht und die Refraktionszahl. Zur Identifizierung des Äthylalkohols stellt man nach Baumann-Schotten den Paranitrobenzoesäureester dar, indem man zur Lösung einen geringen Überschuss an Paranitrobenzoylchlorid und Natronlauge fügt und kräftig schüttelt, bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden ist. Der Ester schmilzt bei 57° . Der Benzoësäureester wird auf die gleiche Weise mit Benzoylchlorid quantitativ erhalten und ist charakterisiert durch seinen Geruch und seinen Schmelzpunkt von 212° .

Äthylalkohol lässt sich auch durch die Jodoformreaktion ausser durch die Darstellung des Benzoësäureäthylesters nachweisen. Methylbenzoat hat einen ähnlichen Geruch, gibt aber nicht die Jodoformreaktion.

Zum Nachweis des Methylalkohols werden 100 *ccm* der zu prüfenden Flüssigkeit mit 5—8 *g* Chromsäure destilliert und die ersten 10 *ccm* nach einer der gebräuchlichen Methoden auf Formaldehyd geprüft. Sind andere oxydierbare Substanzen zugegen, so neutralisiert man, destilliert ein Drittel ab und oxydiert das Destillat wie eben angegeben. Es lässt sich auf diese Weise noch 1 Teil Alkohol in 100 000 Teilen Wasser nachweisen.

Um Methylalkohol in Äthylalkohol nachzuweisen, verdünnt man auf eine etwa 30-prozentige Lösung und oxydiert nach der Destillation.

Der Nachweis der Ameisensäure erfolgt durch Reduktion zu Formaldehyd mittels Magnesiums. Man säuert die Lösung stark mit Phosphorsäure an, destilliert ein Drittel ab, fügt verdünnte Schwefelsäure und Magnesiumspäne hinzu, worauf eine starke Wasserstoffentwicklung eintritt. Je nach dem Gehalt an Ameisensäure ist eine Einwirkung von 5 Minuten bis zu einer Stunde nötig. Zur Bestimmung der Ameisensäure destilliert man diese mit Phosphorsäure ab, dampft das Destillat nach der Neutralisation ein, setzt einen Überschuss an Platinchlorid und 1—2 *ccm* Eisessig hinzu und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Das reduzierte Platin wird gesammelt und gewogen. Die gefundene Menge, mit 0,472 multipliziert, ergibt die Ameisensäure.