Hälfte mit einem Tropfen einer frisch bereiteten 10-prozentigen Nitroprussidnatrium-Lösung und einem Tropfen Piperidin. Blaufärbung zeigt Äthylalkohol an. Die andere Hälfte der Flüssigkeit wird eine Minute gekocht, mit einem Tropfen Phenol versetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Ein karmoisinroter Ring zeigt Methylalkohol an. Bei Untersuchung von Jodtinktur werden 10 *ccm* mit 30 *ccm* Wasser verdünnt, das Filtrat mit Thiosulfat entfärbt und wie oben weiter behandelt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine einfache Methode zur Bestimmung organisch gebundenen Jods in Präparaten, speziell in Jod-Eiweisspräparaten, teilt F. Eckardt¹⁾ mit. Man übergiesst 1 *g* der betreffenden Substanz in einer flachen Platinschale mit 3 *ccm* 30-prozentiger Natronlauge, lässt einige Stunden unter öfterem Umrühren stehen, erhitzt sodann vorsichtig, bis vollständige Verkohlung erfolgt ist, und laugt die Masse mit Wasser aus. Man säuert mit verdünnter Weinsäurelösung schwach an, gibt noch 2—3 *ccm* verdünnte Schwefelsäure hinzu, bringt die Flüssigkeit samt den darin befindlichen Kohlestückchen in einen zuvor mit 50 *ccm* Schwefelkohlenstoff beschickten 500 *ccm*-Kolben, setzt das Jod durch einige Tropfen Natriumnitrit-Lösung in Freiheit und schwenkt um. Man giesst die überstehende wässrige Flüssigkeit ab, schüttelt sie nochmals mit etwas Schwefelkohlenstoff und einigen Tropfen Natriumnitrit-Lösung durch, wäscht die Schwefelkohlenstoff-Jodlösung mit Wasser und titriert sie mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Die titrimetrische Bestimmung von Kaliumxanthogenat gründet Bror Holmberg²⁾ auf den von anderen schon beobachteten leichten Zerfall der freien Xanthogensäure in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, also nur in indifferente Stoffe, gemäß der Gleichung:

Versetzt man das Xanthogenat mit einer bekannten Menge Säure, so lässt sich nach 10 Minuten, nach welcher Zeit unter gewöhnlichen

¹⁾ Pharm. Zeitung **59**, 441; durch Chem. Zentralblatt **85**, II, 432.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **46**, 3856.

Temperaturverhältnissen die Zersetzung eine vollständige ist, der Säureüberschuss durch Zurücktitrieren mittels Alkalis unter Anwendung von Phenolphthalein oder Methylrot als Indikator bestimmen. Ein Äquivalent der von dem Xanthogenat verbrauchten Säure entspricht einem Äquivalent des Salzes.

Die Titration wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Kaliumxanthogenat in etwa 20 *ccm* Wasser gelöst, eine genügende Menge $\frac{n}{10}$ -Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und nach einer gewissen Zeit mit Barytlauge zurücktitriert wurde.

Unter Anwendung dieser Methode lässt sich mittels Kaliumxanthogenats das Quecksilber schneller und bequemer als in irgend einer anderen Weise bestimmen. Voraussetzungen sind nur, dass das Quecksilber zweiwertig ist, dass keine anderen, durch Xanthogenate fällbaren Metalle und keine oxydierenden Stoffe, wie Salpetersäure, anwesend sind, und natürlich auch, dass die Lösung keine so schwachen Säuren oder Basen enthält, dass sie nicht titrimetrisch bestimmbar sind.

Zu der neutralen Lösung des Quecksilbersalzes gibt man eine abgewogene, in etwas Wasser gelöste Menge Kaliumxanthogenat und dann unmittelbar Chlorwasserstoffsäure im Überschuss. Nach einiger Zeit titriert man wie oben angegeben direkt mit Barytlauge zurück, indem man aber von den Indikatoren, Phenolphthalein oder Methylrot, wegen Adsorption derselben durch Quecksilberxanthogenat unmittelbar vor Erreichen des Endpunktes nochmals zufügt.

Infolge der Schwerlöslichkeit des Merkurixanthogenats kann man die Bestimmung des Xanthogenat-Überschusses vornehmen, ohne das Quecksilberxanthogenat zuerst zu entfernen, jedoch nur, wenn die Lösung keinen so starken Komplexbildner wie das Jod-Ion enthält, während Chloride, Bromide oder Sulfate nicht störend wirken. Im ersteren Falle ist es daher notwendig, das Quecksilberxanthogenat zuvor abzufiltrieren und dann das Kaliumxanthogenat im Filtrat zu bestimmen.

Eine Kaliumxanthogenatlösung ist nur wenig haltbar, auch wenn sie vor der Kohlensäure der Luft geschützt wird. Das feste Salz wird ebenfalls beim Liegen an der Luft langsam zersetzt. Dagegen kann es in trockener Luft im Exsikkator über Schwefelsäure gut aufbewahrt werden und lässt sich auch durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol, in dem es in der Wärme bedeutend leichter als in der Kälte löslich ist, leicht reinigen.