

Ausführung erfolgt in derselben Weise, wie bei der Bestimmung der Mercurosalze allein. Bei Anwendung von 2 % Salpetersäure ist ein Ueberschuss von Ammoniumoxalat zu vermeiden, und die Menge des Mercurisalzes darf nicht zu gross sein; bei 4 % Salpetersäure verursacht erst ein grösserer Ueberschuss von Ammoniumoxalat zu hohe Werthe, ebenso fallen die Resultate bei 5 % Salpetersäure und einer grösseren Menge Mercurisalz unter Zusatz eines beträchtlichen Ammoniumoxalatüberschusses etwas zu hoch aus, während das Ergebniss bei einer geringeren Mercurisalzmenge normal ist. Ein Ueberschuss von Ammoniumoxalat lässt sich übrigens leicht vermeiden, weil sich das Mercuriooxalat bei gutem Umrühren sehr schnell absetzt. In Betreff der Mengenverhältnisse ist zu bemerken, dass von 0,12 g Quecksilber in 100 cc Lösung 12 % als Mercurisalz vorhanden sein können; auch wenn die als Mercurisalz vorhandene Menge 20 % des Gesamtquecksilbers beträgt, findet kaum eine merkliche Steigerung des Resultates statt. Wird die Mercurosalzmenge verdoppelt, so darf nur die Hälfte der sonst zulässigen Quantität Mercurisalz vorhanden sein.

Alle Versuchsbedingungen, welche für die volumetrische Bestimmung des Mercuriooxalats und für die Trennung der Mercurio- und Mercurisalze angegeben sind, gelten auch für die gewichtsanalytische Bestimmung des Mercuriooxalates. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Asbestfilter gesammelt, zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Quantitäten von Mercuriooxalat mit einem Metallgehalt von 0,12, beziehungsweise 0,22 g Quecksilber erlangten über Schwefelsäure in etwa 15 Stunden constantes Gewicht; eine grössere Menge mit etwa 0,3 g Metall erforderte eine Trockendauer von etwa 2 Tagen. Ein Trocknen des Niederschlags bei 100° C. oder über 100° C. ist nicht statthaft.

Ueber die titrimetrische Bestimmung der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salzsäure. Während bei der Titration von Ferrosalzen mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salzsäure die Reaction nicht glatt verläuft, sofern der Störung nicht durch einen Zusatz von Manganosalz vorgebeugt wird, ist meist die Ansicht verbreitet, dass bei der Titration von Oxalsäure mit Permanganat vorhandene Salzsäure keinen störenden Einfluss ausübt.

F. A. Gooch und C. A. Peters¹⁾ haben jedoch nachgewiesen, dass die Titration der Oxalsäure mit Permanganat in salzsaurer Lösung,

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **21**, 185.

je nach der Menge der vorhandenen Salzsäure, mit einem geringen, aber nicht zu übersehenden Fehler behaftet ist, der durch eine Entwicklung von Chlor aus der Salzsäure bedingt wird. Diese Bildung von Chlor kann durch ein Manganosalz — Sulfat oder Chlorid — verhindert werden. 1 g Manganosalz reicht hin, um die Gleichgewichtsverhältnisse so zu verschieben, dass Titrationen in mässigem Volumen (100—500 cc) bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure (5—15 cc concentrirte Säure) mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend genau und schnell ausführen lassen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Zum Nachweis des Methylalkohols im Aethylalkohol empfiehlt A. B. Prescott¹⁾ die Alkohole durch Eintauchen einer rothglühenden Kupferspirale in die verdünnte Alkohollösung zunächst in die Aldehyde zu verwandeln. Man oxydirt den Acetaldehyd mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und zwar bei Gegenwart von Natriumthiosulfat zur Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds.

Der restirende Formaldehyd kann dann nach Vanino²⁾ mit Phloroglucinlösung nachgewiesen werden.

Für den Nachweis von Morphin ist die Lloyd'sche Reaction von Interesse. Ein Gemenge von Morphin und Hydrastin liefert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, eine Violettblau-Färbung. Bei der Prüfung auf Strychnin ist daher Vorsicht geboten, da als empfindliche Reaction für dieses Alkaloid auch die auftretende Violettblau-Färbung bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat angegeben ist.

J. L. Mayer³⁾ hat nunmehr eine Anzahl Alkaloide auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure bei Gegenwart von Hydrastin untersucht.

¹⁾ Pharm. Archives **4**, 86; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 246.

²⁾ Diese Zeitschrift **39**, 64.

³⁾ Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **22**, 68.