Auflösung der löslichen Salze auf 128 cc aufzufüllen¹⁾. Von der klar filtrirten Lösung versetzt man 100 cc (= 4 g Nitrat) mit Methylorange als Indicator und neutralisirt genau mit verdünnter Salpetersäure. Dann kann man das Chlor nach Mohr mit $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator titriren.

Dieselben Verfasser beschreiben schliesslich²⁾ noch eine Methode zur Bestimmung von Chlorid, Chlorat und Perchlorat neben einander. Dieselbe beruht darauf, dass schweflige Säure leicht Chlorat zu Chlorid reducirt, auf Perchlorat dagegen ohne Wirkung ist. Man bereitet eine Lösung von 20 bis 40 g Substanz in 200 cc und titirt zunächst in 50 cc dieser Lösung das Chloridchlor nach Mohr mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung. Andere 50 cc derselben Lösung werden mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt oder mit 50 cc einer gesättigten wässerigen Lösung von reiner schwefliger Säure gemischt. Hierauf erhitzt man zum schwachen Kochen, um die überschüssige schweflige Säure zu verjagen, und setzt dann der noch heissen Flüssigkeit gefälltes Calciumcarbonat zu, um die gebildete Schwefelsäure abzusättigen. Nach dem Erkalten wird das Chlor titirt, und man erhält die Summe des Chlorid- und Chlorat-Chlors. Die Bestimmung des Perchlorats erfolgt schliesslich nach der oben beschriebenen Methode.

Die Verfasser konnten bei Untersuchung einer grösseren Zahl von Mustern von sogenanntem raffinirtem Chilisalpeter die Gegenwart von Chlorat nicht feststellen, wohl aber Perchloratmengen, die zwischen 0,15 und 1,00 % lagen.

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Zur Werthbestimmung officineller Extracte liefert E. Merck⁴⁾ interessante und beachtenswerthe Beiträge.

Der Verfasser unterzieht die Methoden, welche das D. A.-B. IV sowie einige andere Pharmacopoen zur Werthbestimmung von Extracten

¹⁾ 3 cc dienen als Correctur für das Volumen des unlöslichen Rückstandes.

²⁾ Chemiker-Zeitung **24**, 793.

³⁾ Bericht über das Jahr 1900, S. 1.

angeben, einer eingehenden kritischen Besprechung, welche durch zahlreiche vergleichende Versuche unterstützt wird, ich kann auf eine Besprechung dieser letzteren nicht näher eingehen, sondern muss dieserhalb auf das Original verweisen und mich darauf beschränken die Verbesserungsvorschläge wiederzugeben, welche der Verfasser bei den einzelnen Präparaten den Forderungen des D. A.-B. IV gegenüber macht.

Um möglichst vielen Fehlerquellen aus dem Wege zu gehen schlägt der Verfasser vor *Extractum belladonnae* in folgender Weise zu untersuchen:

Man löst 4 g des Extractes in 6 cc Wasser und spült diese Lösung mit 10 cc Wasser in eine Schüttelflasche. Hierauf gibt man 100 cc Aether zu, schüttelt gut durch, fügt 10 cc Natriumcarbonatlösung (1 : 3) zu und schüttelt sofort etwa 5 Minuten lang. Man lässt das Ganze alsdann gut verschlossen etwa 20 Minuten lang stehen und filtrirt hierauf die Aetherschicht durch ein trockenes Filter von 9—10 cc Durchmesser in eine gut gereinigte Flasche oder ein Kölbchen, wobei man durch Bedecken mit einem Uhrglase ein Verdunsten des Aethers möglichst verhindert. Sollte beim Schütteln der Extractlösung sich eine Emulsion gebildet haben, so dass sich der Aether nicht oder nur theilweise abscheidet, so gibt man nach Ablauf der angegebenen Zeit einige Gramme Traganthpulver in die Mischung und schüttelt so lange, bis sich die wässrige Lösung mit dem Traganth zusammenballt, worauf man nach viertelstündigem Stehenlassen die Aetherschicht leicht und vollständig abgiessen kann. In jedem Falle erhält man reichlich 75 cc ätherische Lösung, so dass man dreimal je 25 cc in Untersuchung nehmen kann. Jede dieser 25 cc, entsprechend 1 g Extract, titirt man für sich, hat also die Möglichkeit, seine Resultate controliren zu können, ohne von einer neuen Extractausschüttelung abzuhängen.

In eine Flasche, von der man sich durch blinde Versuche überzeugt hat, dass sie kein Alkali abgibt, bringt man 50—60 cc Wasser, 5 Tropfen Jodeosinlösung und 20 cc Aether, schüttelt und lässt so lange $\frac{1}{100}$ Normalsalzsäure zufließen, bis nach erneutem Schütteln die wässrige Schicht gerade farblos geworden ist. Auf diese Weise kann man die besondere Bestimmung der Alkalinität des Wassers umgehen, da die so erhaltene Mischung auf den neutralen Punkt eingestellt ist. Hierzu gibt man 25 cc der nach oben angegebenen Vorschrift erhaltenen ätherischen Alkaloidlösung und titirt mit $\frac{1}{100}$ Normalsalzsäure. Die bis zur Entfärbung der wässrigen Schicht verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Säure, mit

0,28 g multiplicirt, gibt den Procentgehalt des untersuchten Extractes an Alkaloiden an.

Was den Indicator anlangt, so zieht Merck das Jodeosin bei der Titration narcotischer Extracte allen anderen Indicatoren vor, unter der Voraussetzung, dass nur Aether zu dem Extractionsverfahren benutzt wird.

Extractum chinac. Das D. A.-B. IV hat für Chinaextract dasselbe Verfahren vorgeschrieben, wie für Belladonnaextract; die Fehlerquellen fallen hier nicht so sehr ins Gewicht, da zur Titration $\frac{1}{10}$ Normallösung dient, und der Alkaloidgehalt ein viel grösserer ist. Die Titration bietet für den weniger Geübten ziemlich viel Schwierigkeit, weil der Umschlag des verwendeten Indicators, des Hämatoxylin, sehr langsam vor sich geht und der individuellen Beurtheilung viel Spielraum lässt. Merck schlägt deshalb vor für die Chinaextracte die gewichtsanalytische und die titrimetrische Alkaloidbestimmung neben einander auszuführen, was sich auch leicht mit einander verbinden lässt, wenn man nach der Vorschrift des Verfassers in folgender Weise arbeitet.

In einem Porzellanschälchen löst man 3 g wässriges Chinaextract in 10 cc Wasser, giesst die Lösung in eine 250 cc fassende Schüttelflasche und spült mit 10 cc Wasser nach. Zu dieser Mischung gibt man 150 cc Aether, schüttelt gut durch, fügt 10 cc Natriumcarbonatlösung (1:3) zu und schüttelt das Ganze sofort mindestens 5 Minuten lang kräftig. Dann überlässt man das Gemisch gut verschlossen etwa 20 Minuten der Ruhe. Sollte sich eine Emulsion gebildet haben, was bei diesem Extract häufig vorkommt, so gibt man einige Gramme Tragantpulver zu, wie oben bei Belladonnaextract angegeben wurde. Eine Beeinträchtigung der Resultate durch Tragant hat der Verfasser bisher nicht constatiren können. Die ätherische Alkaloidlösung giesst man durch ein trocknes Filter und verwendet je 50 cc = 1 g Extract zur Einzelbestimmung. In gewogenen, 100 cc fassenden Kölbchen destillirt man je 50 cc dieser Lösung ab und trocknet den Rückstand bei 100 bis 110° bis zum constanten Gewicht. Man erhält nach dem angegebenen Verfahren die Alkaloide fast farblos oder doch nur schwach gelb gefärbt, während sie, nach der Angabe des D. A.-B. IV, durch Ausschütteln mit Alkohol und Chloroform erhalten, meist so unrein ausfallen, dass sie zur Wägung nicht geeignet sind, namentlich bei spirituösem Chinaextract. Hat man durch Wägen den Alkaloidgehalt ermittelt, so kann man die Rückstände titiren. Zu diesem Zwecke löst man sie im Kölbchen in 5—10 cc Weingeist, gibt dann 50 cc Wasser zu, wobei sich

ein Theil der Alkaloide ausscheidet, und lässt nach Zugabe von alkoholischer Hämatoxylinlösung ¹⁾ so lange $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure zufließen, bis die Alkaloide wieder in Lösung gegangen sind, und die rothe Farbe der Lösung über rothgelb in rein gelb übergegangen ist. Die Anzahl der Cubikcentimeter Salzsäure, mit 0,0309 multiplicirt, ergibt den Gehalt des Chinaextractes an Alkaloiden.

Auch das spirituöse Chinaextract kann man nach der angegebenen Methode untersuchen. Da es in Wasser unlöslich ist, so reibt man 3 g davon zu feinem Pulver, reibt mit 10 cc Wasser und etwas Natriumcarbonatlösung an, spült mit weiteren 10 cc in eine 250 cc fassende Schüttelflasche und verfährt dann weiter, wie oben.

Extractum Hydrastis fluidum. Die vom D. A.-B IV angegebene Untersuchungsmethode ist einfach und gut, dagegen ist der vom Arzneibuch angegebene Minimalgehalt mit 2 % etwas hoch angesetzt.

Das Hydrastisfluidextract setzt bekanntlich beim Aufbewahren etwas ab; wie der Verfasser durch Versuche festgestellt, enthielten diese Ausscheidungen jedoch kein Hydrastin.

Zur Untersuchung von *Extractum Strychni* gibt Merck folgende Vorschrift:

In einer Schüttelflasche löst man 0,1 g Brechnussextract in 5 g absolutem Alkohol und 10 g Wasser, gibt 95 g Aether zu, schüttelt gut durch, fügt 10 cc Natriumcarbonatlösung (1 : 3) zu und schüttelt sofort etwa 10 Minuten lang kräftig um. Nachdem das Ganze mindestens eine Viertelstunde lang ruhig gestanden hat, filtrirt man die ätherische Lösung durch ein trocknes Filter in ein reines Kölbchen und wiegt davon 50 g, entsprechend 0,05 g Extract, in eine Schüttelflasche, in welcher sich ein neutrales Gemisch von 50 cc Wasser, 20 cc Aether und 5 Tropfen Jodeosinlösung befindet. Nachdem man noch 20 cc $\frac{1}{100}$ Normalsalzsäure zugefügt hat, titrirt man mit $\frac{1}{100}$ Normalkalilauge bis zur Röthung der wässrigen Schicht. Die verbrauchte Anzahl Cubcentimeter Säure, mit 7,29 multiplicirt, ergibt den Procentgehalt des untersuchten Extractes an Brechnussalkaloiden.

Auf die Werthbestimmung des *Extractum nucis vomicae liquidum* der britischen Pharmacopoe, welche der Verfasser gleichfalls eingehend bespricht, kann ich hier nur hinweisen; ebenso wie auf die bei der Bereitung von $\frac{1}{100}$ Normallösungen einzuhaltenden Vorsichtsmaassregeln.

¹⁾ Man verwende eine vorrätbig gehaltene Lösung 1:100, da eine frisch bereitete Lösung meist blauvioletten statt rothen Farbumschlag gibt.