und Codeins keine Färbung der Phenolphtaleinlösung verursachen, und dass man dieses Verhalten zur acidimetrischen Bestimmung des Säuregehaltes der betreffenden Salze benutzen kann. Nach Plugge's Versuchen bewirkt allerdings Codein eine deutliche, Brucin, Morphin und Thebaïn in wässriger Lösung eine sehr schwache, jedoch noch gut wahrnehmbare Rothfärbung des Phenolphtaleins*), doch stört diese schwache Färbung (welche bei den anderen Alkaloiden nicht eintritt, so lange noch Alkaloidsalz zugegen ist) bei der praktischen Titrirung nicht, da dieselbe hinreichend verschieden ist von derjenigen, welche durch einen Ueberschuss des festen Alkalis hervorgerufen wird. Die Salze des Coniins und Nicotins zeigen auch bei Phenolphtalein als Indicator schon durch den ersten Tropfen Natronlauge Rothfärbung an.

Hiernach kann man in den Lösungen von Salzen der Alkaloide (mit Ausnahme der schwachen Opiumbasen und der flüchtigen Alkaloide) die überdies freie Säure enthalten, die Menge der letzteren durch Titriren mit Lackmus, die Menge der Gesamtsäure durch Titriren mit Phenolphtalein als Indicator bestimmen. Der Unterschied dieser zwei Bestimmungen gibt die Menge Säure an, welche durch das Alkaloid gebunden ist, indirect also auch die Menge des Alkaloides. Es ist ohne weiteres klar, wie dieses Verfahren zur Prüfung eines Alkaloidsalzes auf Reinheit benutzt werden kann. Bewerkenswerth ist jedoch, dass dasselbe Erfahrung und Uebung erfordert, weil ein Tropfen Natronlauge mehr oder weniger bei dem hohen Moleculargewichte der Alkaloide schon einen erheblichen Unterschied in den Ergebnissen bedingt, und weil die blaue Färbung des Lackmus durch Natronlauge bei der Anwesenheit von Alkaloidsalzen in einer Flüssigkeit nicht so scharf eintritt als in reinem Wasser.

Die Bestimmung des Morphingehaltes im Opium, welche G. Loof**) angegeben hat, gibt nach Mittheilungen von Eugen Dieterich***) nicht 1% (wie Loof behauptet), sondern erheblich über 1% niedrigere Zahlen für Morphin als das früher von Dieterich†) angegebene Verfahren. Dieterich hat die Loof'sche Methode eingehend bearbeitet und kommt auf Grund seiner Versuche zu folgenden Schlüssen: Die Ersetzung des Ammoniaks bei Fällung des Morphins durch Kaliumcarbonat bewirkt keine vollständigere Abscheidung des Morphins. Der Zusatz von Oxal-

*) Starker Alkohol verhindert diese Färbung.

) Diese Zeitschrift **29, 491.

***) Pharm. Centralhalle **31**, 591.

†) Diese Zeitschrift **29**, 484.

säure ist unnöthig, weil auch ohne denselben ein kalkfreies Morphin gewonnen wird. Der Opiumauszug nach Loof ist zu verdünnt, so dass schon aus diesem Grunde die Ausbeute an Morphin zu niedrig ausfällt. Beim Zusatz des Kaliumcarbonates kann Morphin vorzeitig ausfallen und dann der Bestimmung entgehen. Die Aetherschicht, welche Loof als narcotinfrei betrachtet, enthält noch Reste von Narcotin, welche bei dem von Loof vorgeschriebenen einfachen Verdunsten in das zu bestimmende Morphium gebracht werden.

Versuche Dieterich's über die Löslichkeit des Morphins in ätzenden, kohlensauen und doppeltkohlensauen Alkalien ergaben, dass diejenigen Alkalien, in welchen Morphin am wenigsten löslich ist (doppeltkohlen-saures Kali, doppeltkohlensaures Natron), keineswegs dem entsprechend die grösste Menge Morphium abscheiden, und zwar deshalb, weil diese Alkalien zu schwach sind, die organischsauren Verbindungen des Morphiums vollständig zu zerlegen. Das Lösungsvermögen der Alkalien ist also unabhängig von der Eigenschaft derselben, Morphin aus Opiumlösungen abzuscheiden.

Der einzige wirkliche Vorthail der Loof'schen Methode besteht in der Schnelligkeit der Ausführung, welche die Bestimmung des Morphins bei Apothekenrevisionen ermöglichen soll. Diesen Vorzug sucht Dieterich seinem Verfahren durch Ausarbeitung der folgenden »abgekürzten Helfenberger Morphin-Bestimmung« zu sichern:

6 g feines Opiumpulver reibt man mit 6 g Wasser an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf 54 g Gesamtgewicht. Man lässt unter öfterem Schütteln nur eine Viertelstunde lang stehen und filtrirt dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 42 g des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtrirt sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 36 g dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g verdünnte Ammoniakflüssigkeit (von der Zusammensetzung wie oben) hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig. Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann 10 g Essigäther hinzu, giesst die Essigätherschicht vorsichtig so weit als möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wieder-

holt das Abgiessen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit je 5 g äthergesättigtem Wasser nach. Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen und das Filtrat ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100° C., bringt den Filterinhalt mittelst Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewichte fort.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn versetzt A. Corvi*) 10 cc mit einigen Tropfen Salpetersäure und 50 cc $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung. Das Volum der Mischung wird neuerdings bestimmt, dieselbe sodann filtrirt und in einem aliquoten Theil des Filtrats nach Zusatz von einem Tropfen Ferrisulfat mit $\frac{1}{10}$ -Normalferrocyankaliumlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zurücktitrirt. Diese tritt erst ein, wenn alles Silber ausgefällt und ein Ueberschuss von Ferrocyankaliumlösung vorhanden ist.

Ueber eine Modification der Jaffé'schen Indicanprobe. Zur Ueberführung des Indoxyls in Indigo benützt F. Obermayer**) statt des Chlorkalks Eisenchlorid***); der Harn wird mit einer 20 procentigen Lösung von Bleizucker unter Vermeidung eines bedeutenderen Ueberschusses ausgefällt, die vom Niederschlag durch ein trockenes Filter getrennte Flüssigkeit mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, welche in 500 Theilen ein bis zwei Theile Eisenchlorid enthält, versetzt und ein oder zwei Minuten gut geschüttelt. Das gebildete Indigblau wird mit Chloroform aufgenommen. In dieser Form eignet sich die Probe zur colorimetrischen Abschätzung des Indoxylgehalts, da das Chloroform sich wegen Entfernung störender Substanzen durch die Bleifällung rasch

*) L'Orosi **13**, 253.

**) Wiener klinische Wochenschrift 1890, S. 176.

***)) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 255. Baumann und Brieger halten die Verwendung von Eisenchlorid bei Anwesenheit anderer leicht oxydirbarer Substanzen, wie dies im Harn der Fall, nicht für angezeigt und empfehlen für solche Verhältnisse Chlorwasser oder unterchlorigsaures Natron.