immer die Menge des zugefügten Bikarbonats.¹⁾ Der Verfasser empfiehlt deshalb, die mit Chloroform extrahierte alkalische Lösung erst schwach salzsauer und dann mit Ammoniak alkalisch zu machen. Für circa 20 mg salzsaures Morphin genügten dann 5—6 Ausschüttelungen mit der Alkohol-Chloroformmischung. Bei Anwendung von 0,1 g des Salzes waren 9 Ausschüttelungen erforderlich.

Mit dem von Marquis²⁾ zur Extraktion empfohlenen Essigäther erhielt der Verfasser keine richtigen Resultate. Dagegen ist die von Marquis empfohlene Mischung von 3 cc konzentrierter Schwefelsäure mit 2 Tropfen Formalin ein äusserst scharfes Reagens auf Morphin. Die Reaktion — schöne Violettfärbung — tritt noch ein mit Bruchteilen eines $\frac{1}{10}$ mg Morphin. Sie gestattet eine scharfe Prüfung, ob eine Flüssigkeit vollständig extrahiert ist.

Mit der Pellagri'schen Reaktion³⁾ gelang der Nachweis nur, wenn einige Zehntel-Milligramme Morphin vorhanden waren. Hierbei tritt beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltiger Salzsäure Rotfärbung ein; neutralisiert man andererseits die das Morphin enthaltende Lösung mit Bikarbonat und fügt Aether und eine Spur Jod hinzu, so tritt eine Grün- und Violettfärbung ein.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Bestimmung näherer Bestandteile.

Zur Bestimmung des Glycerins lässt A. Buisine auf dasselbe ein Gemenge von Ätzkali und Kalikalk bei hohen Temperaturen einwirken. In einer vorhergehenden Abhandlung⁴⁾ hat der Verfasser gezeigt, dass beim Erhitzen auf 250° Kaliumazetat, Kaliumformiat und Wasserstoff entsteht. Bei 280° werden Kaliumazetat, Kaliumoxalat und Wasserstoff erhalten. Bei 320° sind die Reaktionsprodukte Kaliumazetat, Kaliumkarbonat und Wasserstoff.

Der Verfasser findet nun⁵⁾, dass bei 350° auch das Kaliumazetat noch weiter in Kaliumkarbonat und Methan zersetzt wird. Bei 350°

1) Kippenberger hat angegeben, vor der Ausschüttelung mit Alkohol-Chloroform die Flüssigkeit mit Kochsalz zu sättigen. Wirthle scheint hierauf keine Rücksicht genommen zu haben. P. D. u. A. O.

2) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 460.

3) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 373.

4) Comptes rendus **136**, 1082.

5) Comptes rendus **136**, 1204.

findet die Einwirkung des oben angegebenen Gemenges auf Glycerin im Sinne folgender Gleichung statt:

1 g Glycerin liefert 725 cc Wasserstoff und 242 cc Methan, also im ganzen 967 cc Gasgemenge, gemessen bei 0° und 760 mm Druck.

Diese Reaktion lässt sich gut zur Bestimmung des Glycerins verwenden.

0,2—0,5 g Glycerin mischt man zu diesem Behuf mit 4—5 g pulverisiertem Ätzkali und 15—20 g Kalikalk, erhitzt das Gemenge im Quecksilberbade auf 350° und fängt die Gase unter Anwendung eines geeigneten Apparates auf. Eine Umrechnung lässt die vorhandene Menge Glycerin finden, da 967 cc, bei 0° und 760 mm Druck, 1 g Glycerin entsprechen.

Die Methode ist leicht ausführbar und liefert übereinstimmende Resultate mit dem Triazetin-Verfahren.

Die Bestimmung und organische Analyse sehr kleiner Mengen Glycerin hat M. Nicloux¹⁾ eingehend ausgearbeitet.

Die Methode beruht, wie schon früher²⁾ kurz angegeben ist, auf der Oxydation des Glycerins mittelst Kaliumbichromats und Schwefelsäure und wird auf folgende Weise ausgeführt:

In einem Reagensglas mischt man 5 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einem grossen Überschuss (5 bis 7 cc) konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich die Lösung stark erhitzt, und lässt aus einer Bürette nach und nach eine Kaliumbichromatlösung hinzufliessen, welche 19 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Liter enthält, indem man nach jedem Zusatz bis eben zum Sieden erhitzt. Die Oxydation ist beendet, sobald die Farbe von Grünblau in Grüngelb umschlägt. Lösungen, die mehr als 1 g Glycerin im Liter enthalten, sind entsprechend zu verdünnen, während solche, welche weniger als $\frac{1}{2}$ g im Liter enthalten, mit einer halb so starken Bichromatlösung, d. h. also 9,5 g pro 1000 cc, zu titrieren sind.

Der Endpunkt ist scharf, doch empfiehlt der Verfasser, zur grösseren Sicherheit zwei Parallelversuche folgendermassen anzustellen: Zu 5 cc der zu prüfenden Flüssigkeit gibt man im einen Falle $\frac{1}{10}$ cc weniger Kaliumbichromatlösung, als bei der Vorbestimmung festgestellt wurde, im andern Falle dagegen genau die abgelesene Menge der Bichromat-

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) 29, 245.

2) Diese Zeitschrift 42, 454.

lösung und erhitzt nach Zusatz der Schwefelsäure zum Sieden. War der Endpunkt richtig erreicht, so muss bei dem ersten Versuche die Farbe blaugrün, bei dem zweiten gelbgrün erscheinen, widrigenfalls die Versuche mit mehr, respektive weniger Bichromatlösung zu wiederholen wären.

Der der Methode anhaftende relative Fehler beträgt ungefähr $5-2,5\%$, jedenfalls nicht über 10% ; der absolute Fehler berechnet sich auf $\frac{1}{20} mg$ bei einem Gehalt von 1 und $\frac{1}{2} g$ Glycerin im Liter, und auf $\frac{1}{40} mg$ bei einem Gehalt von weniger als $\frac{1}{2} g$ pro Liter.

Auch Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure lassen sich nach dieser Methode bestimmen.

Mit der eben beschriebenen Bestimmung lässt sich die organische Analyse des Glycerins verbinden, indem man die bei der Oxydation entwickelte Kohlensäure bestimmt. Hierzu giebt der Verfasser folgende Arbeitsweise an:

Ein unten zugeschmolzenes Rohr von 75 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser, dessen oberer Rand verbreitert und abgeschliffen ist und mit einer ebenfalls geschliffenen Glasplatte hermetisch verschlossen werden kann, besitzt an seinem oberen Teile einen seitlichen Tubulus, durch den das Rohr mittelst eines mit Quetschhahn versehenen Gummischlauches mit der Luftpumpe in Verbindung steht.

In dieses Rohr gibt man konzentrierte Schwefelsäure, ungefähr das Doppelte des Volums der Glycerinlösung, und in einem Röhrchen vorsichtig die Glycerinlösung und die durch einen Vorversuch ermittelte, für die vollständige Oxydation des Glycerins ausreichende Menge Kaliumbichromat. Man evakuiert an der Wasserstrahlpumpe, schliesst durch den Quetschhahn ab und mischt durch Neigen des Rohres Glycerinlösung, Bichromat und Schwefelsäure. Die Reaktion unterstützt man durch Eintauchen in ein bis 140° erhitztes Ölbad. Nun saugt man das Gas mittels der Quecksilberluftpumpe in einen graduierten Zylinder und bestimmt die Kohlensäure aus der Differenz der vor und nach der Absorption durch Ätzkali abgelesenen Gasmengen.

Nach der Gleichung

liefern 92 g Glycerin 132 g Kohlensäure.

Die angeführten Beleganalysen zeigen sehr gute Resultate.

Eine Bestimmungsmethode des Glyzerins im Blut gibt gleichfalls M. Nicloux¹⁾ an. Sie beruht darauf, dass das Glyzerin durch Destillation mit Wasserdampf im Vakuum übergetrieben und dann mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bestimmt werden kann. Während bei den bisher gebräuchlichen Methoden überhitzter Wasserdampf angewandt wurde, ist nach diesem Verfahren nur eine Temperatur von 100° erforderlich, wodurch eine eventuelle Zersetzung gewisser organischer Substanzen ausgeschlossen ist.

Die Ausführung geschieht auf folgende Weise:

Durch kochendes, mit Essigsäure schwach angesäuertes Wasser werden die albuminoiden Substanzen des Blutes ausgefällt. Auf 1 cc Blut wendet man 10 cc Wasser und 0,25 cc 1 prozentiger Essigsäure an. Man filtriert und dampft das klare, farblose oder kaum gefärbte Filtrat, welches das Glyzerin enthält, im Vakuum unter Benutzung einer Quecksilberluftpumpe in einem kleinen Kolben zur Trockne. Den Rückstand unterwirft man im kochenden Wasserbade der Destillation im Dampfstrom, ebenfalls im Vakuum, konzentriert das Destillat und bestimmt darin das Glyzerin durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure²⁾. Angeführte Beleganalysen geben genügende Resultate. Bei Anwendung von 10 cc Blut ist die Differenz im Mittel ungefähr 5 %, ein Fehler, der bereits der erwähnten Bestimmungsmethode des Glyzerins anhaftet.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Lakritzen. Die Wertbestimmung von *Succus liquiritae* führt Py³⁾ in folgender Weise aus:

1. Wasserbestimmung. 10 g der gepulverten Droge trocknet man 7 Stunden lang bei 100°.

2. Aschenbestimmung: den unter 1 gewonnenen Succus verascht man und bestimmt den in Säure löslichen und unlöslichen Anteil der Asche.

¹⁾ Comptes rendus 136, 559.

²⁾ Siehe diesen Artikel weiter oben.

³⁾ Pharm. Zentralhalle 38, 383.