titirenden Menge ist. Ein immerhin möglicher Irrthum um 0,1 cc würde schon einen Fehler von fast 0,7 % im Resultat veranlassen; trotzdem gibt der Verfasser den Procentgehalt der von ihm untersuchten Handelswaaren bis auf die vierte Decimale an! Sodann ist es eine bei Bereitung des Nessler'schen Reagens leicht zu machende Wahrnehmung, dass diejenige Menge Sublimat, welche erforderlich ist, um in Jodkaliumlösung eben bleibende Trübung hervorzurufen, eine mit der Temperatur wesentlich wechselnde ist. Um den Einfluss, welchen die Temperatur auf obiges Titirverfahren ausübt, nachzuweisen, hat Herr E. Kock in meinem Laboratorium je 5 cc ein und derselben Lösung von 10 g Jodkalium in 50 cc bei verschiedenen Temperaturen in der vorgeschriebenen Weise titirt, und folgende Werthe erhalten:

1. 5 cc Jodkaliumlösung erfordern bei 10° C. 14,7 cc Quecksilberchloridlösung (während der Titrirung stieg die Temperatur der Lösung auf 14° C.), entsprechend 97,65 %;
2. 5 cc Jodkaliumlösung erfordern bei 30° C. 15,1 cc Quecksilberchloridlösung, entsprechend 100,31 %;
3. 5 cc Jodkaliumlösung erfordern bei 40° C. 15,22 cc. Quecksilberchloridlösung, entsprechend 101,11 %;
4. 5 cc Jodkaliumlösung erfordern bei schwach siedender Flüssigkeit 17,6 cc Quecksilberchloridlösung, entsprechend 116,92 %;
5. 5 cc Jodkaliumlösung mit 20 cc Wasser verdünnt erfordern bei 6° C. 14,8 cc Quecksilberchloridlösung (während der Titrirung stieg die Temperatur auf 9° C.), entsprechend 98,32 %;
6. 5 cc Jodkaliumlösung mit 20 cc Wasser verdünnt erfordern bei schwach siedender Flüssigkeit 17,7 cc Quecksilberchloridlösung entsprechend 117,58 %.

Die letzten beiden Versuche waren in der Absicht angestellt, den Einfluss einer geringen Verdünnung festzustellen, um ein Urtheil über die Ergebnisse bei Anwendung einer verdünnten, etwa $\frac{1}{20}$ Normalquecksilberlösung zu gewinnen. Das Angeführte wird zur Beurtheilung der Methode genügen.

W. L.

Prüfung und Bestimmung der Chinaalkaloide und ihrer Salze.
Zur Bestimmung des Chinins als Herapathit hat De Vrij seine bekannte Methode*) modificirt, und theile ich nachstehend dieselbe nach einem vom Verfasser gütigst eingesandten Separatabdruck aus Haax-

*) Diese Zeitschrift 20, 147, 309.

man's Tijdschrift voor Pharmacie*) unter möglichster Wiedergabe aller zum Gelingen der Bestimmung wichtig erscheinenden Details mit.

Das benutzte Reagens wird dargestellt durch Erwärmen von 1 Theil Chinoidin mit 2 Theilen Benzol auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen wird die klare Auflösung abgegossen und mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure (1:10) geschüttelt. Nachdem man in einem kleinen Theil der sauren Auflösung die Menge des in derselben enthaltenen Chinoidins bestimmt hat, giesst man dieselbe in eine Porzellanschale und fügt langsam eine Auflösung aus 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 50 Th. Wasser unter Umrühren so zu, dass kein Theil des Chinoidins mit überschüssigem Jod in Berührung kommt. Zwei Theile des in saurer Auflösung befindlichen Chinoidins erfordern 1 Theil Jod. Die weitere Bereitung des Reagens geschieht genau wie in dieser Zeitschrift 20, 147 bereits angegeben ist.

Zur Bestimmung des Chinins wird nun 1 g des bei Analyse einer Chinarinde erhaltenen Alkaloidgemenges in 20 g Alkohol von 92—95 %, welcher 1,55 % Schwefelsäure**) enthält, gelöst, und die Auflösung mit noch 30 g reinem Alkohol derselben Stärke verdünnt. Man fügt nun tropfenweise das Reagens (Chinoidinjodosulfat) zu. Sollte hierbei orangegelber Cinchonidinherapathit sich abscheiden, so wird derselbe durch gelindes Erwärmen gelöst, und indem man nun in der heller gewordenen Lösung die Glaswände mit einem Glasstab reibt, erscheinen die dunkelrothen Streifen des Chininherapathits, von welchem sich beim Abkühlen noch mehr als Pulver abscheidet. Man fügt nun tropfenweise mehr von dem Reagens zu, bis die über dem Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit intensiv gelb (uiterst geel) geworden, und erhitzt unter Umrühren auf dem Wasserbade bis Alles gelöst ist; beim Erkalten scheidet sich der Chininherapathit in Krystallen ab, während die übrigen Alkaloide in Lösung bleiben, besonders wenn man ein Wenig mehr Reagens zugefügt hat, als zur Ueberführung des Chinins in Jodosulfat nöthig ist, was durch die Farbe der Lösung angezeigt wird. Nach 12 stündiger Ruhe wird das Glas mit Inhalt gewogen, die klare Lösung durch ein Filter abgegossen, und die Menge derselben durch Zurückwiegen des Glases (mit Niederschlag) festgestellt. Nachdem die

*) Aflevering Maart en April 1881.

**) Um die Alkaloide in saure Sulfate zu verwandeln; ein Ueberschuss ist zu vermeiden, da durch denselben die Löslichkeit des Herapathits vermehrt werden würde.

auf das Filter gekommenen Spuren Herapathit mit Alkohol in das zur Fällung angewendete Glas zurückgespült sind, wird dem Inhalt desselben so viel Alkohol zugefügt, als nöthig ist, um den Herapathit bei Siedehitze in Auflösung zu bringen. Diese Auflösung wird nach 24 Stunden gewogen, der Herapathit auf dem Filter gesammelt, und durch Zurückwiegen des Glases wieder das Gewicht der Lösung festgestellt. Das Gesamtgewicht der beiden Lösungen nach Abzug des weiter unten ermittelten Flüssigkeitsquantums bedingt eine Correctur; in 100 g der Lösung bleiben nämlich 0,125 g Herapathit gelöst, *) welche der gewogenen Menge desselben später zugezählt werden müssen. Der auf dem Filter gesammelte Herapathit wird mit kalt gesättigter Chininherapathitlösung **) gewaschen, bis das Ablaufende die Färbung der Waschflüssigkeit angenommen hat, und nach möglichster Entfernung der überschüssigen Flüssigkeit der Trichter mit dem Inhalt zusammen gewogen, auf einer warmen Platte getrocknet und wieder gewogen. Der Gewichtsunterschied ist gleich der Menge Lösungsmittel, mit welcher der Herapathit krystallisirt ist; er wird von dem oben ermittelten Gesamtgewichte der Mutterlaugen abgezogen, um die für die Löslichkeits-Correctur in Ansatz zu bringende Flüssigkeitsmenge festzustellen. Der vom Filter sorgfältig abgelöste Herapathit wird im Uhrglase auf dem Wasserbade getrocknet, nach dem Abkühlen über Schwefelsäure zwischen Uhrgläsern gewogen, und dem erhaltenen Gewichte die mehrerwähnte Löslichkeitscorrectur zugezählt. Ein Theil des bei 100° C. getrockneten Herapathits entspricht 0,55055 Theilen Chinin.

A. Christensen ***) hat die De Vrij'sche Methode (jedoch nicht unter genauer Befolgung aller oben angegebenen Cautelen) geprüft, und zwei Hauptfehlerquellen darin gefunden, nämlich dass bei hohem Cinchonidingehalt Cinchonidinperjodosulfat gefällt werden kann, und dass Chininperjodosulfate mit höherem Jodgehalte als dem des Herapathits gebildet werden, wenn man nicht in der Kälte fällt und dann bald darauf filtrirt. Ihm scheint es zweckmässig, bei Gegenwart grösserer Mengen Cinchonidin das Chinin so weit möglich erst durch Aether von Cinchonidin etc. zu trennen und dann als Herapathit zu fällen.

*) Es gilt dies nur für die Temperatur von 16° C.

**) Auf dem Wasserbade getrockneter Herapathit wird mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge 92—94 procentigen Alkohols geschüttelt.

***) Pharm. Zeitschr. f. Russland 20, 582.

Auf die von Drygin*) angegebene Methode zur Trennung des Cinchonidins und dessen Homologen aus Mischungen mit Chinin und die dieser Arbeit beigefügte Nachschrift Edwin Johanson's kann hier nur aufmerksam gemacht werden. Dasselbe gilt von der Bearbeitung der von der amerikanischen Pharmakopöecommission vorgeschlagenen Prüfungsmethoden für Chinaalkaloide durch Charles W. Teeter.**)

Die Prüfung der Chinaalkaloide bewirkt H. Hager***) nach Godeffroy's, †) Glénard's ††) und Anderer Vorgänge durch mikroskopische Untersuchung der mittelst verschiedener Reagentien in den Alkaloidsalzlösungen bewirkten Niederschläge, während C. H. Wolff †††) die mikroskopische Prüfung besonders zur näheren Untersuchung der bei der Hesse'schen Probe §) erhaltenen Krystallabscheidungen empfohlen hat. Da die mit Abbildungen ausgestatteten Arbeiten sich nicht gut im Auszuge wiedergeben lassen, so wird hier auf die Originale Bezug genommen.

Ueber Prüfung des käuflichen Chininsulfates nach den Methoden, über welche in dieser Zeitschrift **20**, 150 (Kerner) und **19**, 247 (Hesse) berichtet ist, hat sich zwischen O. Hesse §§) und G. Kerner §§§) eine Discussion entsponnen, in welcher beide Autoren ihre früheren Angaben aufrecht erhalten. Eine kritische Prüfung derselben sowie der optischen Bestimmung *†) gibt die oben citirte Wolff'sche Arbeit.

Eine Verfälschung des Chininum ferro-citricum mit amorphem Chinin (an Stelle des officinellen krystallinischen) entdeckt man nach De Vrij *††), indem man das abgeschiedene Chinin in neutrales Oxalat überführt, dieses im Wasserbade sorgfältig trocknet, in Chloroform löst, und die Lösung, wenn nöthig, filtrirt. Werden dieser Lösung in einem Reagircylinder einige Tropfen Wasser zugefügt, so

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **20**, 645.

) New Remedies **9, 258.

***) Pharm. Centralhalle **21**, 411.

†) Diese Zeitschrift **17**, 373.

††) Diese Zeitschrift **18**, 629.

†††) „Zur Prüfung des Chinin. muriatic.“ Arch. d. Pharm. **219**, 1; vom Verfasser eingesandt.

§) Diese Zeitschrift **19**, 247.

§§) Archiv d. Pharm. **217**, 268; vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1517.

§§§) Archiv d. Pharm. **217**, 438.

*†) Vergl. auch die Angaben von Hesse, Annalen der Chemie **205**, 217.

†) Archiv d. Pharm. **15, 312; Pharm. Zeitschr. f. Russland **20**, 435.

bilden sich Krystalle von Chininoxalat im Chloroform und das Wasser über demselben bleibt klar, falls krystallinisches Chinin vorlag. Das oxalsaure Salz des amorphen Chinins wird durch Wasser der Chloroformlösung entzogen, und die wässrige Lösung desselben erscheint mehr oder weniger gelb gefärbt.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Zur Bestimmung der Chloride im Harn. G. Firnig*) hat bei einer Anzahl von pathologischen Harnen, darunter Fieberharnen und solchen, die Eiweiss, Zucker oder Gallenbestandtheile enthielten, die Chloride einerseits nach Habel und Fernholz,**) andererseits durch Veraschen mit Soda und Salpeter***) und Titriren nach Mohr bestimmt und übereinstimmende Resultate erhalten. Das Verfahren nach Habel und Fernholz ist sonach auch auf pathologische Harne anwendbar. Der Ausführung im Eiweissharn ging die Ausfällung des Eiweisses durch Coagulation voraus. Noch sei bemerkt, dass sich die directe Veraschung von Zuckerharn mit Soda und Salpeter insofern als misslich erwies, als dabei lebhaftere Verpuffung erfolgt. Firnig mässigte die allzu heftige Verbrennung durch Zusatz von geglühtem, mit Salzsäure ausgezogenem und chlorfrei gewaschenem Quarzsand.

Ueber die Harnstoffbestimmung mit unterbromigsaurem Natron †) hat Ferd. Aug. Falck ‡) Versuche angestellt, welche ergaben, dass der bei diesem Verfahren stets beobachtete Verlust an Stickstoff sich vermindert mit Zunahme der Stärke der Bromlauge und mit Abnahme der Concentration der Harnstofflösung. Die hauptsächlich benutzte Bromlauge bereitete Falck durch Lösen von 45 cc Brom in 400 cc einer Natronlauge von 1,282 spec. Gew. (200 g Natronhydrat in 500 cc Wasser gelöst liefern 536 cc einer Lauge von der genannten Concentration) und

*) Archiv f. d. ges. Physiologie von Pflüger **26**, 263.

) Diese Zeitschrift **20, 312.

***) Diese Zeitschrift **20**, 311.

†) Vergl. diese Zeitschrift **5**, 225; **9**, 225; **10**, 486; **13**, 244, 474; **14**, 205; **15**, 476; **17**, 517; **19**, 123, 508; **20**, 155, 480.

‡) Archiv f. d. ges. Physiologie von Pflüger **26**, 391.