Phosphorsäure trennt. Die alkoholische Lösung des essigsauren und buttersauren Zinks wird zur Trockne verdampft. Die Säuren werden mittelst Phosphorsäure überdestillirt und durch kohlenaures Silber in ihre Silbersalze übergeführt, deren Trennung schliesslich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit durchgeführt wird.

Die Benutzung der Alkaloidsuperjodide zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide.

Von

M. Scholtz.

In den Jahrgängen 1895 und 1896 dieser Zeitschrift finden sich eine Anzahl von Abhandlungen von C. Kippenberger, welche sich mit der quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittelst titrirter Jodlösung beschäftigen.¹⁾

Ich wurde jüngst veranlasst, diese Methode praktisch zu erproben bin aber hierbei zu ganz anderen Resultaten gelangt wie Herr Kippenberger.

Da es sich um eine analytische Methode handelt, welche lediglich für pharmaceutische Kreise berechnet ist, so sollen meine Untersuchungen ausführlich im Archiv der Pharmacie veröffentlicht werden,²⁾ doch scheint es erforderlich, die Kippenberger'schen Arbeiten auch in dieser Zeitschrift, in welcher dieselben Aufnahme gefunden haben, kurz zu besprechen.

Der Versuch, die Eigenschaft der Alkaloide, unlösliche Superjodide zu bilden, zur quantitativen Bestimmung derselben zu benutzen, ist keineswegs neu, neu aber ist die von Kippenberger gemachte Beobachtung, dass ein Molecül eines in salzsaurer Lösung angewandten Alkaloids einer jodkaliumhaltigen Jodlösung 3 Atome freies Jod entzieht, was derselbe darauf zurückführt, dass das Wasser durch Jod unter Bildung von Wasserstoffsuroxyd zersetzt wird:

Eine solche Zersetzung findet natürlich nicht statt, da sich gerade die umgekehrte Reaction mit grosser Energie vollzieht. Später vervoll-

¹⁾ Diese Zeitschrift 34, 294; 35, 10 u. 422.

²⁾ Diese Abhandlung ist inzwischen erschienen. Archiv d. Pharm. 1899, S. 71.

ständige Kippenberger diese Gleichung durch die Annahme, dass bei Gegenwart eines salzsauren Alkaloids in der Jodlösung die folgenden Reactionen eintreten:

Wie man sieht, werden nach der letzten Gleichung eben so viele Atome Jod in Freiheit gesetzt, wie nach der ersten in Reaction treten, es ist mithin unverständlich, was durch diese Zirkelreaction erklärt werden soll. Dennoch stimmen die von Kippenberger in seiner ersten Arbeit angeführten Analysenzahlen durchaus mit dem Verbrauch von 3 Atomen Jod durch 1 Molecül Alkaloid überein. Ich habe indessen bei den, genau unter den von Kippenberger innegehaltenen Bedingungen angestellten Versuchen die Erfahrung gemacht, dass von irgend einem constanten Verhältniss zwischen Jodverbrauch und Alkaloidmenge gar keine Rede sein kann, dass vielmehr der Verbrauch an Jod mit der Menge der der Alkaloidlösung zugesetzten Jodlösung beständig wächst, was in Anbetracht der Thatsache, dass die Alkaloidsuperjodide keineswegs nur die Zusammensetzung Alk.HJ.J₂ besitzen, sondern zuweilen einen viel höheren Jodgehalt aufweisen, gar nicht anders zu erwarten war. Als Beispiele seien hier einige Versuche mit Atropin angegeben. Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, dass zu je 15 cc einer einprocentigen (salzsauren) Alkaloidlösung ein bestimmtes Volumen $\frac{1}{20}$ Normaljodlösung gegeben und nach kurzer Zeit von dem Superjodidniederschlag abfiltrirt wurde. Von dem Filtrat wurde sodann die Hälfte des Gesamtvolumens der Flüssigkeit zur Rücktitration mit $\frac{1}{20}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung benutzt. In der folgenden Tabelle zeigt die erste Spalte die angewandte Alkaloidmenge, die zweite das Volumen der zugesetzten Jodlösung und die dritte dasjenige Volumen der Jodlösung, dessen Jodgehalt durch das Alkaloid ausgefällt worden war. Die letzte Spalte gibt an, wieviel der Jodlösung hätte verbraucht werden müssen, wenn 1 Molecül Alkaloid der Jodlösung 3 Atome Jod entzogen hätte.

0,15 g Atropin	+ 40 cc Jodlösung.	Verbraucht 38,5 cc Jodlösung.	Theorie 31,1 cc,
0,15 g "	+ 50 cc "	44,6 cc "	31,1 cc,
0,15 g "	+ 60 cc "	45,2 cc "	31,1 cc.

Berechnet man aus dem verbrauchten Volumen der Jodlösung, wieviel Jod durch 1 Molecül des Alkaloids ausgefällt wird, so schwankt

die Menge desselben zwischen 3 und 6 Atomen. Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei den anderen Alkaloiden. Nun sagt Kippenberger freilich, man versetze die Alkaloidlösung so lange mit Jodlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist. Wie indessen die Versuche am Atropin zeigen, ist die Flüssigkeit auch nach Zusatz einer viel geringeren Menge Jodlösung, wie sie theoretisch erforderlich ist, schon deutlich gelb gefärbt, während ein Niederschlag in der klaren, vom Superjodid abgegossenen Flüssigkeit noch entsteht, wenn die zur Bildung des Superjodids Alk.HJ.J_2 erforderliche Jodmenge schon längst überschritten ist. Versetzt man zum Beispiel 10 cc einprocentiger Atropinlösung mit 30 cc Jodlösung, so gibt das vom Superjodid abgegossene klare Filtrat mit Jodlösung von neuem einen deutlichen Niederschlag, während schon 20,7 cc Jodlösung genügt hätten, um an 1 Molecül Alkaloid 3 Atome Jod abzugeben.

Später hat Kippenberger eine Modification dieser Methode vorgeschlagen, durch welche bewirkt werden soll, dass durch ein Molecül eines Alkaloids nicht mehr 3, sondern 2 Atome Jod ausgefällt werden.¹⁾ Diese Modification beruht darauf, dass man die salzsaure Alkaloidlösung mit einer Lösung von Jodsilber-Jodkalium und dann erst mit Jodlösung versetzt. Die theoretischen Grundlagen dieser modificirten Methode sind wiederum höchst sonderbar. So sollen sich die folgenden Umsetzungen vollziehen:

während thatsächlich umgekehrt Chlorsilber durch Schütteln mit einer Lösung von jodwasserstoffsauerm Alkaloid in Jodsilber übergeführt wird. Als Bedingung zur Erlangung übereinstimmender Resultate wird von Kippenberger noch hingestellt, dass die Jodsilber-Jodkaliumlösung stets in solcher Menge angewandt wird, dass das Silber in genauem Aequivalentverhältniss zur Salzsäure der Alkaloidlösung steht, ohne dass klar ersichtlich ist, was durch die Innehaltung dieser Bedingung erreicht werden soll. Wie indessen die Versuche zeigen, ist die Menge der Salzsäure ganz ohne Einfluss auf das Resultat, während dasselbe sehr von der Menge der zugesetzten Silberlösung abhängt. Es seien hier einige Versuche mit Morphin angeführt. Die benutzte Morphinlösung

¹⁾ Diese Zeitschrift 35, 454.

enthielt in 100 cc 1 g Morphin und 0,293 g Chlorwasserstoff, so dass 10 cc hiervon 2,7 cc der von Kippenberger vorgeschriebenen Silberlösung (1 g AgNO_3 und 10 g KJ gelöst in Wasser zu 20 cc) entsprechen.

Angewandt 10 cc Morphinlösung + 2,7 cc Silberlösung + 20 cc Jodlösung. Verbraucht 5 cc. Dieselbe Morphinlösung mit einem Chlorwasserstoffgehalt von 0,120 % ergab mit demselben Volumen Silberlösung versetzt, genau dasselbe Resultat, obwohl die der Salzsäure entsprechende Menge Silberlösung hier 1,2 cc betragen hätte. Wurde hingegen bei dieser zweiten Bestimmung das Aequivalentverhältniss zwischen Silber und Salzsäure innegehalten, so gestaltete sich das Ergebniss folgendermaassen:

Angewandt 10 cc Morphinlösung + 1,2 cc Silberlösung + 20 cc Jodlösung. Verbraucht 11,9 cc. Derselbe Verbrauch an Jodlösung fand aber unter Anwendung derselben Menge Silberlösung (1,2 cc) bei der ersten Morphinlösung mit einem Chlorwasserstoffgehalt von 0,293 % statt. Man sieht also, dass die Innehaltung des Aequivalentverhältnisses zwischen Silber und Salzsäure, auf welche Kippenberger so viel Gewicht legt, für deren Nothwendigkeit es aber an jeder Erklärung fehlt, ganz ohne Bedeutung ist, dass das Resultat hingegen in sehr hohem Grade von der Menge der Silberlösung abhängt, da diese, wie sich durch einen Versuch leicht feststellen lässt, einen stark lösenden Einfluss auf das Superjodid ausübt; die Superjodide in Lösung lassen sich aber mit Natriumthiosulfat ebenso titiren wie freies Jod. Uebrigens wechselt auch bei dieser Methode das Resultat ganz ebenso mit der Menge der zugesetzten Jodlösung wie bei dem zuerst besprochenen Verfahren. Auch mit der Dauer der Einwirkung der Jodlösung auf das Alkaloid wächst der Jodverbrauch.

Die angeführten Beispiele dürften genügen, um die Leser dieser Zeitschrift über den Werth der besprochenen analytischen Methoden aufzuklären. In Bezug auf meine übrigen Versuche, welche eine genaue Controlle der Kippenberger'schen Analysenzahlen darstellen, sowie in Bezug auf die Bedeutung der von Kippenberger später gemachten Vorbehalte muss ich auf die ausführliche Abhandlung im Archiv der Pharmacie verweisen.

Breslau, Januar 1899.