Pflanzen in manchen Fällen überhaupt kein Alkaloid oder nur wenig in den Preßsaft übergeht, da jedoch auch der Alkaloidgehalt des durch Perkolation gewonnenen Extractum Hyoscyami gering war, so mußte eben die frisch aus dem Harz erhaltene Droge selbst daran schuld sein.

Die Untersuchungen der beiden Bilsenkrautextrakte ergaben folgende Resultate, ebenfalls berechnet auf einen Wassergehalt von 15%.

No.	Extractum Hyoscyami Bereitungsweise	Ausbeute berechnet auf		Aschen- gehalt	Alkaloid- gehalt
		frische Droge	trockene Droge		
I	Aus frischem Kraut	1,7	—	19,24	0,146
II	„ trockenen Blättern	1,7 ¹⁾	20,5	15,80	0,355

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Straßburg i. E.

Hydrargyrometrische Studien.

(1. Mitteilung.)

Von L. Rosenthaler.

(Eingegangen den 7. III. 1911.)

Da Merkurinitrat eine größere Anzahl von Reaktionen gibt, die zu nichtdissoziierten oder unlöslichen Quecksilberverbindungen oder zu metallischem Quecksilber führen, so schien es möglich, derartige Reaktionen zu volumetrischen Analysen zu verwenden, wenn sich der Ueberschuß des zugesetzten Merkurinitrats titrimetrisch ermitteln ließ. Da uns für diesen Zweck die Rupp-Krauß'sche Modifikation²⁾ der Volhard'schen Methode³⁾ der Quecksilberbestimmung zur Verfügung steht, so hat sich der oben skizzierte Gedanke verwirklichen lassen. Die in Betracht kommenden Aufgaben entsprechen vielfach den auf argentometrischem Wege zu lösenden. Der Argentometrie läßt sich somit eine Hydrargyrometrie zur Seite stellen, die sich vielleicht in manchen Punkten

¹⁾ Da die Stengel entfernt wurden, ist die Zahl nicht maßgebend.

²⁾ Berichte der D. chem. Ges. XXXV (1902), S. 2015.

³⁾ Annalen der Chemie 190 (1878), S. 1.

sogar der ersteren überlegen erweisen dürfte, besonders in solchen Fällen, wo wie bei der Titration von Cyaniden und Bromiden die entstehende Quecksilberverbindung im Gegensatz zu den entsprechenden Silbersalzen in Lösung bleibt. Auch daß Merkurinitrat wesentlich billiger ist als Silbernitrat darf zugunsten der hydrargyrometrischen Bestimmung angeführt werden.

Zu den Bestimmungen sind notwendig:

1. $\frac{n}{10}$ Merkurinitratlösung. Sie enthält 16,201 g Merkurinitrat im Liter und kann durch Auflösen von Merkurinitrat in Wasser unter Zusatz von soviel Salpetersäure hergestellt werden, daß die zunächst auftretende von basischem Salz herrührende Trübung verschwindet. Oder man löst 10,8 g reines Quecksilberoxyd mit Hilfe von Salpetersäure zum Liter. Geht man von ersterer Lösung aus, so stellt man auf $\frac{n}{10}$ Ammoniumrhodanidlösung ein, die man ihrerseits wieder mit $\frac{n}{10}$ Silberlösung vergleichen kann.

2. $\frac{n}{10}$ Ammoniumrhodanidlösung.

3. Ferriammoniumsulfat; gesättigte, mit etwas Salpetersäure versetzte Lösung.

4. Konzentrierte Salpetersäure, frei von salpetriger Säure. Das Verfahren wird, soweit unten nichts anderes bemerkt ist, folgendermaßen ausgeführt: Die zu titrierende Lösung wird mit einem Ueberschuß der Merkurinitratlösung versetzt; dann wird umgeschüttelt und, da die Umsetzungen augenblicklich erfolgen, sofort nach Zusatz von ca. 2 ccm Ferriammoniumsulfat und soviel Salpetersäure, daß möglichste Entfärbung eintritt, mit Ammoniumrhodanid bis zum Eintreten der Eisenrhodanidfärbung titriert. Ob Quecksilber im Ueberschuß vorhanden war, erkennt man daran, daß der erste Tropfen Rhodanlösung noch keine Färbung verursacht. Tritt Färbung ein, so ist die Titration keineswegs verloren; man muß dann eben noch mehr Merkurinitrat zusetzen und dann wieder mit Rhodanlösung titrieren.

Die Umschläge sind nicht ganz so scharf, wie bei den argentometrischen Bestimmungen, doch läßt sich meist eine Verschärfung erzielen, wenn man die Flüssigkeit mit einem (chlorfreien !)¹⁾ Alkalinitrat sättigt. Der Zusatz von Nitrat hat sich besonders bei der Bestimmung der Blausäure als nützlich erwiesen, doch lassen sich die Titrationen auch ohne dieses Hilfsmittel durchführen.

Sämtliche Kontrollbestimmungen sind, soweit nichts anderes bemerkt ist, auf argentometrischem Wege ausgeführt.

¹⁾ Steht kein völlig chlorfreies Alkalinitrat zur Verfügung, so bestimmt man den Hg-Verbrauch der anzuwendenden Menge des Nitrats und bringt ihn in Anrechnung.

1. Blausäure und Cyanide.

$$1 \text{ l } n_{/1} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 = 27,018 \text{ g HCN}$$

$$1 \text{ l } n_{/10} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 = 2,7018 \text{ g HCN}$$

$$1 \text{ ccm } n_{/10} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 = 2,7018 \text{ mg HCN}$$

$$1 \text{ ccm } n_{/10} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 = 6,511 \text{ mg KCN.}$$

Die Bestimmung von Blausäure nimmt man am besten so vor, daß man sie in die überschüssige Quecksilberlösung hineinlaufen läßt und dann nach Verschließen des Glases, in dem man die Titration vornimmt, kräftig umschüttelt. War genügend Quecksilberlösung zugesetzt, so riecht die Flüssigkeit naturgemäß nicht mehr nach Blausäure. Ist letzteres der Fall, so hat ein weiterer Zusatz zu erfolgen.

a) Blausäure.

Angewandt HCN-Lösung	Berechnet HCN mg	Verbraucht $n_{/10} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ccm	Gefunden HCN mg	Differenz mg
5,8 ccm 0,574%ig	33,29	12,25	33,10	— 0,19
5,7 „ 0,574%ig	32,71	11,90	32,15	— 0,56
6,5 „ 0,574%ig	37,31	13,75	37,15	— 0,16
10 „ 0,574%ig	57,41	21,25	57,41	—
5 „ 1,2672%ig	63,36	23,45	63,36	—
8 „ 1,2672%ig	101,38	37,50	101,32	— 0,06
6 „ 1,2672%ig	76,03	28,30	76,46	+ 0,43
10 „ 1,2672%ig	126,72	46,85	126,58	— 0,14

b) Blausäure neben Benzaldehydcyanhydrin.

Angewandt HCN-Lösung	Berechnet HCN mg	Verbraucht $n_{/10} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ccm	Gefunden HCN mg	Differenz mg
21,7 ccm 0,1486%ig	32,24	11,85	32,01	— 0,23
12,95 „ 0,1486%ig	19,24	7,05	19,05	— 0,19
15 „ 0,1486%ig	22,29	8,25	22,29	—
30 „ 0,1486%ig	44,58	16,55	44,71	+ 0,13

c) Gesamt-Blausäure in Flüssigkeiten,
die freie Blausäure und Benzaldehydcyan-
hydrin enthalten.

Die Bestimmung wurde nach mannigfachen Vorversuchen so ausgeführt, daß zu der zu titrierenden Lösung zuerst die Quecksilberlösung und dann Ammoniak im Ueberschuß hinzugesetzt wurde. Nach ein bis zwei Minuten wurde mit Salpetersäure sauer gemacht und dann in üblicher Weise titriert. Bei Bittermandelwasser wurden so befriedigende Resultate erzielt, nicht jedoch (und auch nicht in anderer Weise) bei konzentrierteren Lösungen. Ich halte deshalb die Methode in diesem Falle nicht für brauchbar und sehe davon ab, die Ergebnisse mitzuteilen.

d) Cyanide (Cyankalium).

Angewandt KCN-Lösung	Berechnet KCN mg	Verbraucht $\frac{n}{10}$ Hg(NO ₃) ₂ ccm	Gefunden KCN mg	Differenz mg
8 ccm 0,501%ig	40,08	6,15	40,05	— 0,03
10 „ 0,501%ig	50,10	7,70	50,13	+ 0,03
20 „ 0,501%ig	100,20	15,35	99,95	— 0,35
25 „ 0,501%ig	125,25	19,28	125,53	+ 0,28
8 „ 1,133%ig	90,64	13,975	90,99	+ 0,35
10 „ 1,133%ig	113,30	17,40	113,30	—
12 „ 1,133%ig	135,96	20,90	136,08	+ 0,12
16 „ 1,133%ig	181,28	27,90	181,65	+ 0,37
20 „ 1,133%ig	226,60	34,85	226,91	+ 0,31

2. Chloride (Chlornatrium).

Bei der Titration von Chloriden waren von vornherein schon deshalb keine genauen Resultate zu erwarten, weil Quecksilberchlorid merklich dissoziiert ist. Trotzdem schien es mir von Interesse, darüber einige Versuche anzustellen.

$$\frac{2 \times 58,46}{2 \times 58,46}$$

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Hg(NO}_3)_2 = 5,846 \text{ mg NaCl.}$$

Angewandt NaCl-Lösung	Berechnet NaCl mg	Verbraucht $\frac{n}{10}$ Hg(NO ₃) ₂ ccm	Gefunden NaCl mg	Differenz mg
10 ccm 0,525%ig	52,50	8,95	52,32	— 0,18
14 „ 0,525%ig	73,50	12,75	74,53	+ 1,03
5,95 „ 0,525%ig	31,24	5,40	31,57	+ 0,33

Angewandt HCN-Lösung	Berechnet HCN mg	Verbraucht $\frac{n}{10} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ccm	Gefunden HCN mg	Differenz mg
20 „ 0,525%ig	105,00	17,90	104,64	— 0,36
12,5 „ 1,005%ig	125,63	20,90	122,18	— 3,45
10 „ 1,005%ig	100,50	16,90	98,80	— 1,70
7,95 „ 1,005%ig	79,22	13,55	79,90	+ 0,68
4 „ 1,005%ig	40,20	6,85	40,04	— 0,16
6 „ 1,005%ig	60,30	10,25	59,92	— 0,38
12,5 „ 1,005%ig	125,63	21,15	123,64	— 1,99
14,9 „ 1,005%ig	149,75	25,40	148,49	— 1,26
10 „ 0,500%ig	50,00	8,40	49,11	— 0,89
10 „ 0,500%ig	50,00	8,45	49,40	— 0,60
19,95 „ 0,500%ig	99,75	16,90	98,80	— 0,95
5 „ 0,500%ig	25,00	4,25	24,85	— 0,15
16 „ 0,500%ig	80,00	13,55	79,22	— 0,68
12 „ 0,500%ig	60,00	10,15	59,34	— 0,66

Wie sich aus der Tabelle ergibt, ist nur ein Teil der Resultate befriedigend. Dazu kommt, daß der Endpunkt der Titration nur äußerst schwer festzustellen ist. Ich kann deshalb die hydrargyrometrische Methode nicht zur Bestimmung von Chloriden empfehlen.

3. Bromide (Bromkalium).

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = 11,902 \text{ mg KBr.}$$

Angewandt KBr-Lösung	Berechnet KBr mg	Verbraucht $\frac{n}{10} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ccm	Gefunden KBr mg	Differenz mg
8 ccm 1,0712%ig	85,70	7,20	85,70	—
6 „ 1,0712%ig	64,27	5,45	64,87	+ 0,60
11 „ 1,0712%ig	117,83	9,90	117,83	—
15 „ 1,0712%ig	160,68	13,55	161,27	+ 0,59
25 „ 1,0712%ig	267,80	22,45	267,20	— 0,60
8 „ 2,306%ig	184,48	15,55	185,07	+ 0,59
4 „ 2,306%ig	92,24	7,75	92,24	—
6 „ 2,306%ig	138,36	11,65	138,66	+ 0,30
5 „ 0,488%ig	24,40	2,05	24,40	—
10 „ 0,488%ig	48,80	4,15	49,39	+ 0,59
30 „ 0,488%ig	146,40	12,35	146,99	+ 0,59

4. Jodide.

a) Jodkalium.

Man gibt zu der in einer Glasstöpselflasche befindlichen Lösung des Jodids Aether, dann unter kräftigem Umschütteln soviel Quecksilberlösung, daß die untere Schicht klar wird, setzt eventuell noch soviel Aether hinzu, daß das Quecksilberjodid möglichst gelöst wird (bleibt ein wenig ungelöst, so wird die Titration dadurch nicht gestört) und titriert dann nach Zusatz von Eisenalaun in üblicher Weise.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 = 16,602 \text{ mg KJ.}$$

Angewandt KJ-Lösung	Berechnet KJ mg	Verbraucht $\frac{n}{10} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$ ccm	Gefunden KJ mg	Differenz mg
7,4 ccm 0,9877%ig	73,09	4,425	73,46	+ 0,37
12,5 „ 0,9877%ig	123,44	7,45	123,69	+ 0,25
15 „ 0,9877%ig	148,16	8,90	147,76	— 0,40
17 „ 0,9877%ig	167,91	10,10	167,68	— 0,23
11,5 „ 0,6765%ig	77,80	4,65	77,20	— 0,60
11 „ 0,6765%ig	74,42	4,45	73,88	— 0,54
15 „ 0,6765%ig	101,48	6,15	102,10	+ 0,52
20 „ 0,6765%ig	135,30	8,15	135,30	—
12 „ 1,7845%ig	214,14	12,925	214,58	+ 0,44
13 „ 1,7845%ig	231,99	14,00	232,40	+ 0,41
15 „ 1,7845%ig	267,67	16,125	267,71	+ 0,04

b) Eisenjodür in Sirupus Ferri jodati.

Die Ausführung der Titration erfolgte wie bei Jodkalium. Als Kontrollbestimmung wurde die jodometrische Methode von Rupp und Schirmer¹⁾ gewählt.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 = 15,484 \text{ mg } \frac{309,69}{2} \text{ FeJ}_2.$$

Untersucht wurden zwei verschiedene Präparate²⁾.

I. 4 ccm verbrauchten 15,75 ccm $\frac{n}{10} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$: 243,87 mg FeJ_2 ; bei der Kontrollbestimmung waren nötig 15,73 ccm $\frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 243,56 mg FeJ_2 .

II. 4 ccm verbrauchten 12,125 ccm $\frac{n}{10} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$: 187,74 mg FeJ_2 ; Kontrollbestimmung 12,15 ccm $\frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 188,13 mg FeJ_2 .

¹⁾ Apotheker-Zeitung 1909, S. 160.

²⁾ Das erstuntersuchte (und ältere) enthielt Spuren von freiem Jod.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich hydrargyrometrisch bestimmen lassen: Blausäure (auch neben Benzaldehydcyanhydrin) und Cyanide, Bromide und Jodide (auch Eisenjodür in *Sirupus Ferri jodati*). Zur Bestimmung von Chloriden und von Blausäure in Benzaldehydcyanhydrin hat sich die geschilderte Methode nicht als brauchbar erwiesen.

Quantitative Bestimmung des Cantharidins in Canthariden und Cantharidentinktur.

Nach Versuchen von A. Kneip, N. Ney und F. Reimers.

(Eingegangen den 1. II. 1911.)

Die Hagen-Bucholz-Stiftung des Deutschen Apotheker-Vereins hat für das Jahr 1909/10 die Preisaufgabe gestellt:

„Es wird eine vergleichende Untersuchung der Verfahren verlangt, die zur Bestimmung des freien und gebundenen Cantharidins in Canthariden und Cantharidentinktur vorgeschlagen sind.

Für die Untersuchung selbst sind neben Handelspräparaten auch ein Cantharidenpulver und eine Cantharidentinktur zu verwenden, die von dem Vorsitzenden des Kuratoriums (Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. E. Schmidt-Marburg) zu beziehen sind. Ferner sind die bei den Verfahren unterlaufenden Fehler durch Versuche mit reinem Cantharidin, bzw. cantharidin-saurem Salz zu ermitteln.“

Wie im Vorjahre¹⁾ sind auch diesmal die drei preisgekrönten Arbeiten kritisch durchgesehen und zusammengefaßt worden.

Im folgenden wird über die Methoden zur Bestimmung des Cantharidins berichtet, während die Bestimmungen des Aschen-, Feuchtigkeits- und Fettgehaltes, die über den Rahmen der Aufgabe hinausgehen, gesondert als Anhang mitgeteilt werden.

Cantharidin, dessen Konstitutionsformel nach H. Meyer²⁾ folgende ist,

¹⁾ Vergl. Arch. d. Pharm. 248, 303 (1910).

²⁾ Vergl. Wien. akadem. Monatsh. 18, 409; 19, 707; 21, 967.