

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Zur Bestimmung des Azetaldehyds in Paraldehyd sind bisher zwei Verfahren mitgeteilt worden und zwar das eine von R. Richter¹⁾ und das zweite von G. Heyl²⁾. F. von Bruchhausen³⁾ versuchte die jodometrische Formaldehydbestimmungsmethode nach Romijn zur Ermittlung des Gehaltes von Azetaldehyd in Paraldehyd heranzuziehen, jedoch ohne Erfolg, da bei der Einwirkung des Jods in alkalischer Lösung neben der Jodoformbildung Oxydation zu Essigsäure stattfindet, also Reaktionen gleichzeitig verlaufen, die einen verschiedenen Jodverbrauch bedingen. Bruchhausen hält die von Richter angegebene Sulfitmethode für die empfehlenswerteste, die besonders dann befriedigende Resultate gibt, wenn man Azetaldehyd- und Sulfitlösung zur Titration auf 5° abkühlt. W. Stüwe⁴⁾ kann sich dem Urteile Bruchhausens nicht anschließen, denn nach seiner Ansicht ist der Farbenumschlag nicht scharf und die Genauigkeit abhängig von dem Grade der Verdünnung. Zur genauen Bestimmung muss ausserdem jedesmal ermittelt werden, wie viel Sulfitlösung nach der Haupttitration noch in der Flüssigkeit vorhanden war. Stüwe lässt daher den Paraldehyd auf eine bestimmte Menge alkalischer Jodkalium-Quecksilberchloridlösung einwirken und ermittelt die Menge des nicht verbrauchten Anteiles Quecksilberchlorid. Die Ausführung beschreibt er, wie folgt: Man bringt in ein Messkölbchen von 100 ccm Inhalt 10 ccm einer ungefähr $\frac{n}{10}$ -Quecksilberchloridlösung, deren Gehalt in der unten angegebenen Weise mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und Natriumthiosulfatlösung ermittelt worden ist, 2 g jodatfreies Kaliumjodid, 20 ccm Natronlauge (ca. 15% ig), 50 ccm Wasser und 5 ccm Paraldehyd. Unter mehrmaligem Umschwenken lässt man eine Viertelstunde stehen, füllt dann bis zur Marke auf und mischt gut durch. Nachdem das abgeschiedene Quecksilber sich zu Boden gesetzt hat, wird durch ein dichtes Filter filtriert. In 50 ccm des Filtrates löst man 0,5 g Gummi arabicum, setzt 5 ccm Natronlauge und 3 ccm Formaldehydlösung hinzu. Nach ein bis zwei Minuten wird mit 15 ccm verdünnter Essigsäure angesäuert, abgekühlt und das ausgeschiedene Quecksilber in 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung aufgelöst. Der Überschuss von Jod wird mit $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Die auf diese Weise gefundene Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung wird verdoppelt und von der den anfangs zugesetzten 10 ccm Quecksilberchloridlösung entsprechenden Jodmenge abgezogen. Die Differenz soll 11,5 ccm nicht übersteigen (1 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung = 0,0022 g Azetaldehyd, Stärkelösung als Indikator).

Das Deutsche Arzneibuch V. lässt einen Azetaldehydgehalt in Paraldehyd bis zu 4% zu, ein Zugeständnis, das wohl nicht gerechtfertigt werden kann, denn die Qualitäten von Paraldehyd, die von den ersten chemischen Fabriken in den Handel gebracht werden, sind in der

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 51, 778 (1912). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 58, 143, 1919). — ³⁾ Apoth. Ztg. 34, 428 (1919). — ⁴⁾ Apoth. Ztg. 35, 153 (1920).

Regel frei von Azetaldehyd oder enthalten Mengen, die weniger als 0,2% betragen. Die Angabe des D. A. B. V. steht ausserdem in direktem Widerspruch mit anderen Angaben des D. A. B. V. Paraldehyd, welcher 4% Azetaldehyd enthält, hat nicht das vom D. A. B. V. vorgeschriebene spezifische Gewicht von 0,998—1,000, sondern 0,993. Ferner genügt solcher Paraldehyd nicht der Kalihydratprobe auf Azetaldehyd, nach welcher die wässrige Schicht nach dem Schütteln von 6 *ccm* Paraldehyd mit 2 *ccm* Kalilauge (ca. 15% ig) und 4 *ccm* Wasser innerhalb einer Stunde keine gelbe oder braune Farbe annehmen darf. Diese Reaktion tritt bereits ein, wenn der Azetaldehydgehalt 0,2% übersteigt. Hingegen entspricht der vom D. A. B. V. angegebene Erstarrungspunkt (6—7°) einem Paraldehyd mit 4% Azetaldehyd. Paraldehyd, der das vom D. A. B. V. vorgeschriebene spezifische Gewicht zeigt und die Kalihydratprobe aushält, erstarrt bei 10—11°.

F. Stadlmayr.

Bestimmung des Cephaelins in Emetinhydrochlorid. George E. Ewe¹⁾ fand in fünf Handelsproben von Emetinhydrochlorid 0,80 bis 3,11% wasserfreies Cephaelin, und er empfiehlt an Stelle der vom amerikanischen Arzneibuch (1916) vorgeschriebenen qualitativen Probe auf die Anwesenheit von Cephaelin die quantitative Bestimmung derselben, die in folgender Weise ausgeführt werden kann. Man löst 0,6 *g* Emetinhydrochlorid in 30 *ccm* Wasser, setzt 18 *ccm* Natronlauge (ca. 5% ig) hinzu und schüttelt mit je 12 *ccm* Äther etwa fünfmal aus. Bei der letzten Ausschüttelung darf der Abdampfrückstand von 1 *ccm* der ätherischen Lösung nach dem Auflösen in 1 *ccm* Wasser und 1 Tropfen Salzsäure durch Zusatz von Jodlösung nicht mehr getrübt werden. Sodann säuert man die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, macht mit Ammoniaklösung alkalisch und schüttelt mit Äther bis zur völligen Erschöpfung aus. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden in einem gewogenen Kölbchen zur Trockene verdampft und der Rückstand bei 60° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Ewe verlangt, dass der zulässige Gehalt auf höchstens 8% begrenzt wird.

F. Stadlmayr.

Zur Untersuchung von *Styrax depuratus*.

Die Untersuchung eines anscheinend stark verfälschten *Styrax depuratus* gab P. Bohrisch²⁾ Veranlassung, sich eingehender mit den Prüfungsmethoden, welche für *Storax* vorhanden sind, zu beschäftigen. Er glaubte, mit den Proben des Arzneibuches und der Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl auskommen zu können, musste aber bald erkennen, dass das Ergebnis der ausgeführten Reaktionen und die ermittelten Zahlen nicht ausreichten, um sich ein Urteil über die Qualität des betreffenden gereinigten *Storax* bilden zu können.

¹⁾ Americ. Journ. Pharm. 91, 275; durch Chem. Zentralbl. 1919, IV, S. 638. — ²⁾ Pharm. Zentralhalle 61, 335 (1920).