

durch, als noch ätherisches Oel übergeht. Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz, giebt in einen Schütteltrichter und schüttelt viermal mit Aether aus; den Aether lässt man an der Luft verdunsten und trocknet das Oel im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure. (Von Röttger zur Gewürzprüfung empfohlen.)

c. Gehalt einiger Drogen an ätherischem Oel:

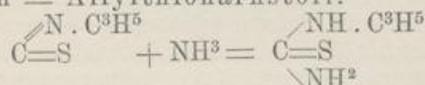
Fruct. Cardamomi	3—5 %	Fruct. Carvi, deutsch	3—4 %
Cubebae	8—18 %	" " holl.	5—6 %
Caryophylli	20 %	Fruct. Foeniculi	5 %
Fruct. Ajowan	2—3 %	Piper album	2—2,3 %
Fruct. Anethi	3—4 %	Piper nigrum	1,7—1,9 %
" Anisi	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> —3 %	Rhiz. Calami	2—2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> %
		Rhiz. Zingiberis	2—2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> %.

### Senfölbestimmungen.

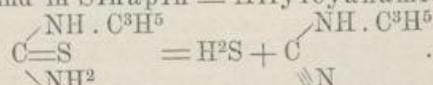
Solche sind im Arzneibuche aufgenommen für Oleum Sinapis, Semen Sinapis, Charta sinapisata, Spiritus Sinapis und Spiritus Cochlearii.

1. **Oleum Sinapis.** Senföf. „5 cc einer Lösung des Senföls in Weingeist (1 = 50) werden in einem 100 cc fassenden Messkolben mit 50 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und 10 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut bedeckt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Auffüllen bis zur Marke sollen auf 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung 16,6—17,2 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein.“

Das Senföf = Allylsenföf liefert mit Ammoniak Thiosinamin = Allylthioharnstoff:



Dieser wird durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung entschweifelt und in Sinapin = Allylcyanamid übergeführt:



Der Schwefelwasserstoff fällt eine dem Senföf äquivalente Menge von Schwefelsilber; wieviel Silber aus der Lösung gefällt wurde, findet man durch Zurücktitrieren des Filtrates nach der Volhard'schen Methode. (Vgl. Massanalyse!)

Zur Bestimmung sind erforderlich:

1. <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Silbernitratlösung (vgl. Massanalyse!)
2. Salpetersäure, 25%ig, sp. G. 1,153. Chlorfrei!
3. Ammoniakflüssigkeit, 10%ig, sp. G. 0,960. Chlorfrei!
4. <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Ammoniumrhodanidlösung (Liquor Ammonii)

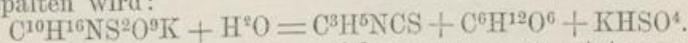
rhodanati volumetricus). „Sie soll 7,618 g Ammoniumrhodanid im Liter enthalten.“ (Vgl. Massanalyse!)

5. Ferriammoniumsulfatlösung. „Bei Bedarf ist 1 T. Ferriammoniumsulfat in einem Gemisch von 8 T. Wasser und 1 T. verdünnter Schwefelsäure zu lösen.“

Die Ausführung der Senfölbestimmung ist oben genau genug angegeben; es wird 1 g Senföl mit 49 g Weingeist gemischt und davon 5 cc genommen. — Zur Titration wird die Hälfte des Filtrates (50 cc) verwendet; zum Zurücktitrieren sollen 16,6—17,2 cc Rhodanlösung erforderlich sein, für das ganze Filtrat also 33,2—34,4 cc. Genommen 50 cc Silberlösung; zur Entschwefelung also verbraucht 16,8—15,6 cc. 1 Senföl = 99,15 verbraucht 2 Silberniträt; also 1 cc  $\frac{1}{10}$   $\text{AgNO}_3$  = 0,0049575 g Senföl. 16,8 cc = 0,083286 g; 15,6 cc = 0,077337 g. Die angegebene Lösung von Senföl in Spiritus hat das sp. G. 0,835; obige Mengen sollen also in 0,0835 des angewendeten Senfüles enthalten sein; haben sonach 92,6—99,7% reines Senföl.

2. **Semen Sinapis.** Senfsamen. „Zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Senföl werden 5 g gepulverter Senfsamen in einem Kolben mit 100 cc Wasser von 20—25° über-gossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 2 Stunden lang stehen, setzt alsdann dem Inhalt 20 cc Weingeist und 2 cc Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 40—50 cc werden in einem 100 cc fassenden Messkolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 20 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. 50 cc des klaren Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 7,2 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.“

In den Senfsamen ist enthalten das Glucosid Sinigrin (= Myrons. Kalium)  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{NS}^2\text{O}^9\text{K}$ , das bei Gegenwart von Wasser durch das gleichzeitig vorhandene Ferment Myrosin in Allylsenföl, Traubenzucker und Kaliumbisulfat gespalten wird:



Ist diese Zersetzung vor sich gegangen, so setzt man zur Unterbrechung der Fermentwirkung Alkohol, zum Verhüten des Schäumens Olivenöl zu und destilliert etc., wie angegeben. (Vgl. Oleum Sinapis!) — Von dem schliesslich 100 cc betragenden Destillate sollen 50 cc nicht mehr als 7,2 cc  $\frac{1}{10}$  Rhodanlösung verbrauchen. Wir haben also in 5 g Senfsamen, da  $10-7,2 = 2,8$  cc,  $2,8 \cdot 0,0049575 = 0,027762$  g = 0,555% Senföl.

3. **Charta sinapisata.** Senfpapier. „Zur Bestimmung

des Gehaltes an ätherischem Senföl werden 100 qcm in Streifen geschnittenes Senfpapier in einem Kolben mit 50 cc Wasser von 20—25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 10 Minuten lang stehen, setzt alsdann dem Inhalte 10 cc Weingeist und 2 cc Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergegangenen 20—30 cc werden in einem 100 cc fassenden Messkolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 10 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. 50 cc des farblosen Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 3,8 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.“

Vgl. oben Semen Sinapis. Zugesezt 10 cc  $\frac{1}{10}$  AgNO<sub>3</sub>; für die Hälfte zum Zurücktitrieren gebraucht 3,8 cc  $\frac{1}{10}$  Rhodanlösung. Wir haben also, da  $5 - 3,8 = 1,2$  cc, in 100 qcm Senfpapier  $2,4 \cdot 0,0049575 = 0,011898$  g Senföl.

Will man auch die Senfmehlmenge bestimmen, so löst man durch vorsichtiges Schaben mit einem Messer das Senfmehl von 100 qcm ab und wägt.

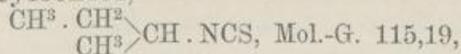
**4. Spiritus Sinapis.** Senfspiritus. „5 cc Senfspiritus werden in einem 100 cc fassenden Messkolben mit 50 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und 10 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut bedeckt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Auffüllen bis zur Marke sollen auf 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, 16,6—17,2 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein.“

Vgl. Oleum Sinapis! Senfspiritus enthält 1 T. Senföl auf 49 T. Weingeist; die Bestimmung entspricht also genau der von Senföl selbst. Zum Zurücktitrieren sollen ausserdem gebraucht werden 16,6—17,2 cc  $\frac{1}{10}$  Rhodanammon. Spec. G. des Senfspiritus = 0,835. 5 cc = 4,175 g. Es enthalten also 5 cc = 4,175 g  $15,6 \cdot 0,0049575 = 0,097337$  g = 1,8524%, resp.  $16,8 \cdot 0,0049575 = 0,083286$  g = 1,9948% reines Senföl.

**5. Spiritus Cochleariae.** Löffelkrautspiritus. „50 cc Löffelkrautspiritus werden in einem 100 cc fassenden Messkolben mit 10 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und 5 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut bedeckt 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Auffüllen bis zur Marke sollen auf 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 3 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, 2,2—2,5 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein.“

Der aus Löffelkraut hergestellte Spiritus enthält sekun-

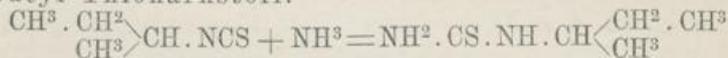
däres Butylsenföl,



das hier analog dem Allylsenföl der vorgehenden Präparate bestimmt wird. — Von 100 Lösung = 10 cc  $\frac{1}{10}$  AgNO<sup>3</sup> = 50 cc Senfspiritus werden titriert 50 cc = 5 cc  $\frac{1}{10}$  AgNO<sup>3</sup> = 25 cc Spiritus. Gebraucht werden 2,2—2,5 cc  $\frac{1}{10}$  Rhodanlösung. Wir haben also, da 5—2,5 = 2,5 cc, 5—2,2 = 2,8 cc, in 25 cc Spiritus 2,5 · 0,0057595 = 0,01439875 g, resp. 2,8 · 0,0057595 = 0,0161266 g Butylsenföl, d. h. in 100 cc 0,057595 g resp. 0,0645064 g.

„50 cc Löffelkrautspiritus werden mit 10 cc Ammoniakflüssigkeit in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter einige Stunden lang im Wasserbade erwärmt und darauf zur Trockene eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren auf einem Uhrglase verdunstet. Der Schmelzpunkt der reinsten ausgeschiedenen Krystalle liegt zwischen 125—135°.“

Sekundäres Butylsenföl liefert mit Ammoniak sek. Butyl-Thioharnstoff:



vom Schmp. 136—137°. Das künstliche Löffelkrautöl ist Isobutylsenföl und liefert einen Thioharnstoff vom Schmp. 93° 5. — Es soll also die Richtigkeit der Darstellung des Spiritus aus Löffelkraut konstatiert werden.

### Sonstige Bestimmungen ätherischer Oele.

1. **Bestimmung von Blausäure und Benzaldehyd im Bittermandelwasser.** a. Die Bestimmung der Blausäure erfolgt nach der Vorschrift des Arzneibuchs (vgl. Massanalyse pag. 113).

b. Zur Bestimmung des Benzaldehyds erwärmt man nach *Denner* 10 g Bittermandelwasser eine halbe Stunde lang im Wasserbade mit der gleichen Menge einer 10 g Phenylhydrazin in 1 l ganz verdünnter Essigsäure enthaltenden Lösung, filtriert das gebildete Benzylidenphenylhydrazon nach 12stündigem Stehen an kühlem Orte ab, trocknet und wägt. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlages, mit 0,5408 multipliziert, ergibt die Menge an Benzaldehyd.

(Es entsteht nach  $\text{C}^6\text{H}^5\text{COH} + \text{H}^2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 = \text{H}^2\text{O} + \text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$  das Benzylidenphenylhydrazon; Fp. 152°).

2. **Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl.** In einem ca. 150 cc fassenden tarierten Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g Natronlauge (15%) übergossen und 6 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reaktionsgemisch gleichmäßig verteilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich nach wenigen