

Zum quantitativen Nachweis des Chloral- alkoholates

von

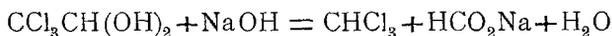
Mag. pharm. Franz Schmidinger.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1899.)

Die österreichische Pharmakopöe verlangt bekanntlich, dass das arzneilich zu verwendende Chloralhydrat frei von Chloralalkoholat sei. Den diesbezüglichen Reinheitsnachweis lässt sie — qualitativ — durch die bekannte, nicht sehr zuverlässige Entzündungsprobe führen.

In den Commentar zur österreichischen Pharmakopöe wurde eine von Victor Meyer und H. Haffter¹ ausgearbeitete Untersuchungsmethode aufgenommen, nach welcher die Menge Normalnatronlauge bestimmt wird, die nöthig ist, um eine gewogene Menge Chloralhydrat nach der Gleichung



zu zersetzen. Da nun 100 Theile reinen Chloralhydrates 24·17 Theile NaOH zur völligen Zersetzung brauchen, so würde ein Mehr- oder Minderverbrauch auf vorhandene Verunreinigungen hinweisen. Ein geringerer Verbrauch würde auf Verunreinigungen deuten, welche weniger NaOH zu ihrer vollständigen Zerlegung bedürfen — ein solcher Körper wäre das Chloralalkoholat, von dem 100 Theile schon durch 20·67 Theile NaOH zersetzt werden —, aber ebenso auf solche, die auf NaOH überhaupt nicht einwirken. Diese Methode ist daher sehr brauchbar, um rasch zu bestimmen, ob ein zur Prüfung

¹ Ber., VI, 600.

vorliegendes Chloralhydrat überhaupt rein ist; einen Alkoholatgehalt gestattet sie aber nur dann festzustellen, wenn sonstige Verunreinigungen ausgeschlossen sind.

Um nun auch in jenen Fällen eine brauchbare Untersuchungsmethode zur Hand zu haben, in denen es sich darum handeln sollte, ohne Rücksicht auf sonstige Beimengungen einen Gehalt an Chloralalkoholat quantitativ zu bestimmen, wurde ich veranlasst, die Zeisel'sche Methoxylbestimmungsmethode auf ihre diesbezügliche Verwendbarkeit zu untersuchen. Die erwähnte Methode beruht bekanntlich auf der Thatsache, dass Körper, welche in ihrem Moleküle durch Sauerstoff gebundene Methyl- oder Äthylgruppen enthalten, dieselben beim Kochen mit Jodwasserstoff als Methyl-, beziehungsweise Äthyljodid, das dann leicht quantitativ bestimmt werden kann, abspalten. Auf Grund dieser Thatsache wäre die Zeisel'sche Bestimmungsmethode im Principe für unseren Fall anwendbar.

Nun wäre es aber möglich, dass in Folge secundär verlaufender Reactionen auch reines Chloralhydrat flüchtige, mit Silbernitrat Niederschläge gebende Verbindungen liefern könnte; ebenso könnte möglicherweise auch das Chloralalkoholat in Folge von Nebenreactionen, ausser der erwarteten noch andere störende Zersetzungen erleiden. Dadurch würde aber die Zeisel'sche Methode für den gewünschten Zweck unbrauchbar, und es war daher nöthig, entsprechende Versuche mit reinem Chloralhydrat, reinem Chloralalkoholat und mit einem durch Chloralalkoholat absichtlich verunreinigten Chloralhydrat anzustellen.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde Chloralhydrat pur. Liebreich und reines Chloralalkoholat aus der ehemaligen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt verwendet. Sämmtliche Bestimmungen wurden mit dem von Zeisel in den Monatsheften für Chemie, VI, 992 beschriebenen Apparate und in der dort angegebenen Weise ausgeführt.

Versuch I. 1·056 g reines Chloralhydrat lieferten 0·0015 g Jodsilber = 0·027% C_2H_5O .

Versuch II. 0·185 g reines Chloralalkoholat gaben 0·2205 g Jodsilber = 22·9% C_2H_5O ; berechnet 23·25%.

Versuch III. 1·0545 g eines 1·043% Alkoholat enthaltenden Chloralhydrates lieferten 0·015 g Jodsilber = 0·273% C_2H_5O ; berechnet 0·242%.

Versuch IV. 0·9664 g eines 2·43% Alkoholat enthaltenden Chloralhydrates gaben 0·0288 g Jodsilber = 0·57% C_2H_5O ; berechnet 0·565%.

Da, wie die angegebenen Zahlen zeigen, die erhaltenen Resultate mit den bei normalem Reaktionsverlaufe zu erwartenden gut übereinstimmen, so ergibt sich daraus, dass bei Ausführung der Versuche keine störenden Nebenreactionen auftraten. Es erscheint daher die Methoxylbestimmungsmethode für die Alkoholatsbestimmung im Chloralhydrate als gut verwendbar.

Zur Ausführung einer derartigen Bestimmung wird es in der Regel genügen, 1—2 g des zu untersuchenden Chloralhydrates in Angriff zu nehmen.
