

Auhlnnat'

Auhinna tōō

J. XII, 1923a.

Look, Oo

Pharm.

366 553

"Sub anno 23"

Käsölev tää krooniti l. deto
1923. a. eorriere outuunaga.

Antor: Hra. pharm. Oskar Kook.

Hamberg
Tartu itikooli Sekretär

Chinini määramise me-

toodide võrdlev hindamine.

1923.



D321925

Üldised märkused.

Chinin kuulub oma füüsiliste ja keemiliste omaduste tõttu alkalooidide hulka. Sarnast nimega kannab lojaline rühm toimeole ja mõnigate loomade kudetest eraldatud aluseid, peamiselt aminaluseid. Alkalooidid on meile tähtsavad kahest vaatepunktist: terapöötiselt - kui arstirohud ja keemiliselt. Üldiselt võiks tähendada, et terapöötiline huvi teatab alkalooidi vastu rüüasa keemilise uurimise ettevalmistajaks, ergutajaks on olnud. See tuleb eriti nähtavale hiinakoortest eraldatud, chinaalkalooidide juures, mille terapöötislik külg juba ammuagi tuntud oli, kuna keemiline uurimine veel ainult mineva aastaja keskpaigal suuremaid edusamme saavutas. Teiselt poolt võtame siin poolju orgaanilise keemia edusamme, nimelt suudame mere proceju üksikuid alkaloide puhtal kujul eraldada, kui keemilise üksusi analüüsida ja süntetiseerida. Sellegi pärast on meile alkalooidid nagu proteiniidki veel küllalt tundmatud keemilised üksused,

neid pole veel küllalt kõigekülgselt käsitletud, pole veel keegi neid nende keemiline struktuur ja tähtsused omadused selgitatud. Seda võime käesoleval juhul kor. Shiina-alkaloidide kohta konstateerida, olgugi et nende uurimises palju tehtud on: meie leiame nende kohta suure koga literatuuri eest. Siin tuleb tähendada, et alkaloidide käsitlemisel eelistatakse järgmisi võimalusi märgata. Alguks, kui nende keemiline ilme küllalt selgitatud pole, tarvitati neid segudes, üld ekstraktina, mis taimedest mehaaniliselt eraldatai. Pärast pooli, keemia edusammuga käsi käes truuks tung ainult puhtalkaloidide tarvitada, need võimalikult puhtal kujul eraldada. Viimasel ajal võime aga teatavalt määrani vastupidist konstateerida: võimalik on selle üle, kas on terapeudiliselt parem / parem üksikuid alkaloidide puhtal kujul tarvitada, või aga teatavates orgaanilistes segudes, soarnasena, nagu need taimedes ette tulevad ehk teataval viisil modifitseeritud segudes. Briti tundub see küsimus tähtsana digitalise ja opiumi probleemide

lahendusel. Digitalis ja opium sisaldavad terve rea
alkaloidide, nagu chinokvokveedki, ja nende eraldamine üks-
ühesest on võrrolemisi raske. Üksikute opiumi alkaloidide
farmakoloogilist mõju tähele pannes, kalduvad mõningad
arvoniisele, et mõnda neist üksikelt sugugi nüüdä tarvi-
toida pole, kui seguna. Samase seguna esinebki, "panta-
poon". Vististi on mõlemad vaadtepunktid teatava
määrani õigustatud: mõningatel juhtudel tasub enol peakt-
alkaloid paremini, kuna teisel juhul teatar alkaloidide
segu paremini mõjul. Üldiselt peame alkaloidide nüfarma-
koloogiliselt kui ka eriti keemiliselt põhjalikelt tundma,
aimult siis võime igal juhul õigesti otsustada.

See väide on chinaalkaloidide küsimusel mõduandes.
Nagu juba algeel tähendasin, on chinaalkaloidide kohta ilma-
nud literatuur õige suur. Värvast leidub seola vii palju
teistel alkaloidide rühmitustel. Chiinakoori tuntä juba
XVII aastaja keskel Euroopa mannermaal, kuhu neid
Peru asekuninga abikocca, grahvina Linchan tõi,

märgates nende mõju malaaria ja palaviku korral. Ürva-
 tavasti tarvitasid pärismaalased neid juba ammu arsti-
 rohuna. Neis sisalduvad alkaloidide lõks korral eraldada
 ainult mineva aasta saja algul. Kõige põlvilt tegid seda
 Pelletier ja Laurenton /1820. a./; nad eraldasid chinini
 viheskoos einooniniga. Hulgal eelkäijatel /Foueroy,
 Vouquelin, Gomez, Pfaff/ ei õnnestunud see mitte.

Aastal 1838 määras Liebig chinini protsentuaalse koos-
 seisu ja tähendas chinini järgmise keemilise valemiiga:
 $C_{10}H_{12}NO$. Praeguse kujul, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, andis sellele
 Regnaudt somal aastal. Sellest ajast päälle võiks nimetada
 veel järgmise chinolooge: Hesse, Kraup, Königs, Com-
 stock, Lippmann, Rabe, Kaufmann, Lenz ja hulka
 teisi. 4

Chinina alkaloidide sisalduvad järgmiste taimede koorad:
Cinchona calisaya, *Cinchona affinis*, *Cinchona succirubra*,
C. lanceifolia, *C. ledgeriana*. Tähenolatuks esitajad keeluvad
 Rubraceae perekonda. Alkaloidide sisalduse pro-

tsent kõigul tuntavalt. Lõuna-Ameerika chüinakoorred sisaldavad harilikult 2-3%, kuna Jaava saarel kultiveeritaval *Cinchona ledgeriana* sortidel mõnikord alkohoolide hulk 13%-ni tõuseb. Arvatavasti tekivad alkohoolid tähendataval taimeole lehtedes, kuna koortes leiduv alkohoolide hulk kokkukujunud ümbermoodustuse produkt nõut olevast. Vähemalt pole lehtedest seni korda läinud alkohoolide eraldada.

Chinini ennast valmistatakse järgmiselt. Ennemalt ekstraheriti koorte pulber, mis võrdlemisi rikas pidi olema chininilt ja teisi alkohoolide vähe sisaldav, korduvalt külma veega, mis rahese väärhappega hapustatud. Saadud leotised üliküllastati lubja põimaga; toorkinud sade, mis seisab koos chünaalustast, gjipst, Chiinahappest, chünaparkehappest ja chünorahappest, vahetest muist kõrvalainetest, pesti läbi, pressiti kokku ja kuivatati. Täiesti kuiva sadet keedeti korduvalt alkoholiga, ja selgunud alkoholi leotised panti kuhugi külma kolte raskesti lahva sinehomini välgä kristalliseerumiseks. Lahu eraldati

sadestunud kristallidest, kesendati täpselt väärelhappega ja vabastati destilleerimisel alkoholist. Jahtudes eralduks lahust suurem osa vees ja lahjendatud alkoholis raskesti lahustuvist chinimisulfaadi kristallidest, kuna teiste alkoloidide kergemalt lahuvad sulfaadid võttes osa chinijaga emalahuse jäävad. Edaspidi võetakse puhastamiseks lahustati kokkapsessitud saole keevas vees, valustati kuumalt orgaanilise söe / looma rüüde või / pulbriga ja pooldi kristalliseeruma. Seda operatsiooni korrati 2-3 korda. Emalahusest eraldati sinna jäänud chinim emalahused välgä aurutades, natroonikarbonaadiga lagudes, lahustades täpses kesendamisega tarvis mineraalväärelhappe mahu ja korraldalt kristalliseerides.

Proegu on chinimi valmistamise protseduur lihtsam. Kooste pulber segatakse hästi puhta kustutamata lubjaga / Calciumihüdroksiidiga / ja kair puder leotatakse kuumas alkoholiga vastavas ekstraheerimise apparadis. Kuumast leotisest eraldatakse alkohol destilleerimisel, kesendatakse täpselt väärelhappega ja valustatakse kuumalt orgaanilise söe pulbriga.

Saadud lahusest eraldatavse alkaloidid naatriumleelise ja sadestades, pestud ja pressitud sade lahustatakse keevas alkoholis ja pannakse Cinchonini ja cinchonidini kristalliseerimiseks külma kotta. Kristallidest eraldatud lahu töötatakse samal viisil läbi kui eelmisel juhulgi. ¹⁾

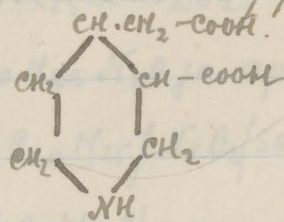
Saabub ehiminisulfaat. Et vabata chinini, chininum purum, saarutada, lahustatakse sulfaat 30-40 kordses vee hulgas, juure osades vähe väärhapet, siis lagutakse lahu ammoniaaki vikerkaaluga. Esiti eralduv valge, amorphne, vetu chinini sade, mis aja varsti kristalliseeriks hüdraadiks muutub, omandades valemi $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$. Sade pestakse külma veega ammoniaaki eraldamiseks läbi ja kuivatatakse pimedas, mitte üle $30^{\circ}C$. soojuse juures. ¹⁾

Mõned chinini vabrikud eraldavad chinini ka muul teel: kuumutades porafinõli, kivisüetõrva süsivesinikuudega, petrooleumiga, mis suurel määral chinini lahustavad, kuid teisi alkaloidid ja kõrvalaineid õige vähe puuduvad. Saadud lahus sadestatakse ja puhastatakse sadet harilikul teel. ¹⁾

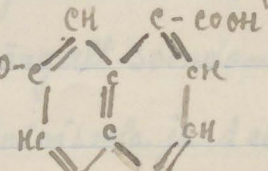
Peatan lühidalt chinini tähtsamate füüsilis-keemiliste omaduste juures. Nagu juba tähendasin, kristalliseerub chinin hõõs-
kult 3-me molekuli kristall-ehtselt veega. Ilma kristallveeta
sadalstul chinin keevalt kollastatud ve lahudest, saamati ka ve
lahudest, mida kuni kristallilise naha tekkimiseni väljajuuritame.
Saamati saame ka veeta aluse kristalliseerimisel kangest alkoholist,
aetherist ja bentsoolist. Väärelhape eksikaatoris kuivatades kaotab
ta esialgselt 2 molekuli kristallvett, vämane õhku sõja kraadi
juures kuivatades. Hüdraadi sulamise punkt on 57°C . juures,
veeta alus sulab $174,6^{\circ}$ juures. Lent peab sulamise punktiks
 $174,6$ kraadilist temperatuuri. Lahuruse tingimised on tabel II, III
126. 38, 39 ära tähendatud. Täheand süü juures lahurust: bentsoolis-
1:200 ja keetmisel 1:30; glütseriinis ja petroleumi aetheris - 1:200.
Polariseeritud kiire kaldenurk pakemale on 99% alkoholis P. Rabe
järelle $-158,2^{\circ}$, Lenxi järelle alkoholi-kloroformi lahus $16,8^{\circ}$ - $17,4^{\circ}$
juures $164,4^{\circ}$. Tähtsamad omadused on lühidalt kokku võetud
tabel I / 126. 37 /

Suutsen väärel hape annab järgmised chinini derivaadid:

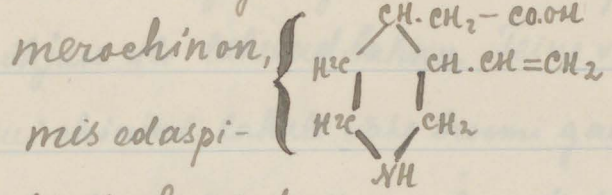
isochininsulfohape - $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot SO_3H$, ja chininsulfo-
 happe $C_{20}H_{23}N_2O_2 \cdot SO_3H + H_2O$. Lämmastikhape annab keetum-
 sel cinchoneronhappe $C_5H_3N(COOH)_2$. Väävel- ja lämmastik-
 happega koos mõju des soame α (nitro chinin - $C_{20}H_{22}(NO_2)_2$.
 $N_2O_2 + H_2O$. Manganishappekaliumiga ja väävelhappega
 hapendamisel muutub vinüülrühm $/-CH=CH_2/$ karboksüülaks
 $/CO.OH/$ ja saadub Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$. Chiteninist soame
 edasi joodvesinikhappega keetis $CH_3/$ eraldamisel Chitenoli-
 - $C_{18}H_{20}N_2O_4$. Chitenini hapendamisel kroom- ja väävel-
 happega tekib ühes chininhappe ja püridin karbonylhappega.
 cincholoiponhape - $C_8H_{13}NO_4 + H_2O$ ehk



Tähendatud happe valmistasid Nohl ja
 Losanitseh sünteetiliselt.

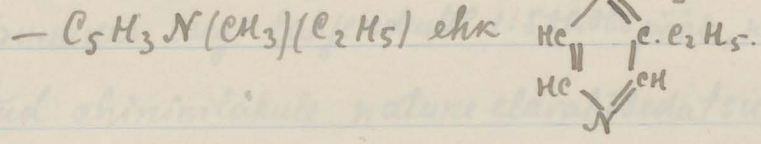
Kui chinini väävelhappe lahus kroomhappega $35^{\circ}-40^{\circ}$ juures
 hapendame, soame eritks chininoni - $C_{20}H_{22}N_2O_2$ ja kõrgemate
 temperatuuride juures chininhappe {
 ehk methoksiülechinoliinkarbonylhappe, 
 mille Pictet ja Kaufmann samuti sünteetiliselt valmistasid.

kõrvuti sellega tekib teisest osast chinini molekulist n. n.



misel annab cincholoiponhappe ja lahjendatud soolahappega

240° juures kuumutades γ -methüül-, β -äthüül-püridiini -



Haloidvesinikhappete mõjul saaburatest produktidest

võiks nimetada: hüdrokloorchinini $-\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{O}_2$,

chininklooriiti $-\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{O}$, chineni $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ ja apo-

chineni $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Hüdroadchininist $[\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{f} \cdot \text{N}_2\text{O}_2]$ saame

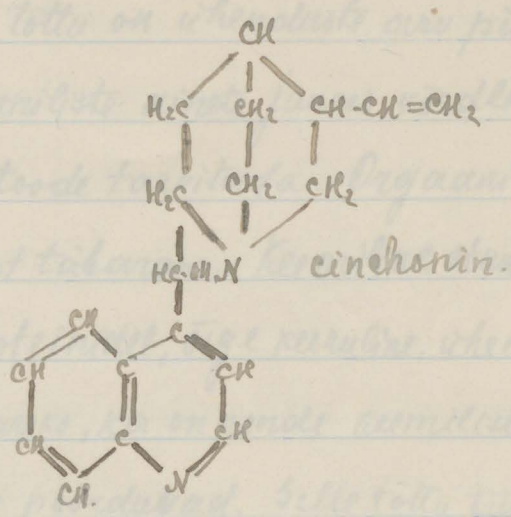
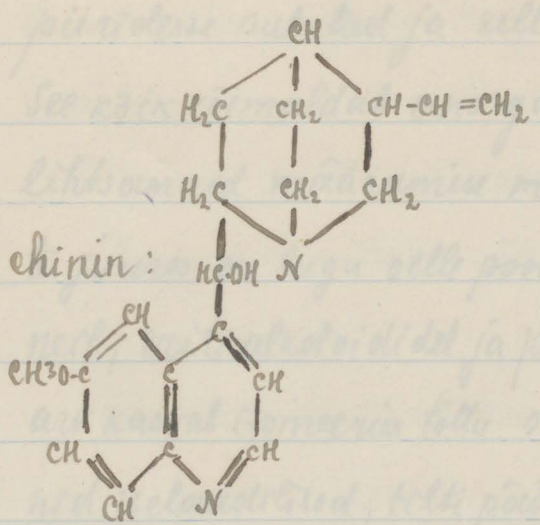
pseudochinini $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2]$ ja nichini $[\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}]$.

Ühtlasi tuleks peatada lühidalt karanteersete värvi reaktsioonide
 juures, kõige pealt thalleiochinreaktsiooni juures. Kui 0,02 kloorhappu-
 kaliumi 4-jä tilga haruliku soolahappega nõrgalt soendome, kollasele
 lahule 5ccm. vett, 0,01 chinini ehk chinini soola ja 1ccm. ammonia-
 niaki juure lisome, saame tume-vahelise värvingu, mis küllalt silma-

torkav on eregi lahjendusel 1:2500 pöödele. Arvamusel reaktiooni põhjuse üle lähevad lahku. Teine värv reaktioon on järgmine: kui chinini lahule vähe broomi gaasi näol juure lisada /kuni fluo- restsentsi koozumiseni/, segi loksutada, ruttu ammoniaki ehk pura juure lisada, siis värvit end vedelik sinikas rohelisena isegi lahjendusel 1:20.000 pöödele. Lõpuks /kolmandaks/ värvit end vedelik punasena eregi lahjendusel 1:500.000 pöödele, keei broomoolaga lagu- tud chininilahule natuke elavahõbedatsuaaniidi ja natuke cal- ciumi karbonaati juure lisame.

Lõpuks võiks veel tähenolada chinini isomeeri chinicini peale, mis soolub chininist 210° juures glütseriinis kuumutades.

Kagu tähendasin, pürodivad chinini süntetiseerimise katsed seni einoholoiponhappe ja chininhappega. Nende andmete põhjal ole- tatakse, et chinini molekul sisaldab n.n. chinuelidinkeha, mis seisab koos ühest chinolün- ja ühest hüdroeritud pürioolinkehast, millel para ühenolus rühm - $-CH_2-CH_2-$ on. Mõlemad kehad on seotud sekundaarse alkoholi kaudu. Paigutan süa võrdlu- sena chinini ja einohoniini struktuur valemid /võtte/:



See oleks lühikene kokkuvõte chinini füüsilis-keemilistest omadustest. Chinini soolaole kohta tähendan edaspidi chinini määramise meetodi ole erilisel kirjeldusel."

Mõeldised alkalooidide määramise meetodid.

Keemilised määramise meetodid võivad ainult siis kullalt täpsed olla, kui määratava aine füüsilis-keemilised omadused hästi tuntud, kindlaks tehtud on. Siin tekib rasked anorgaaniliste ainete ja orgaaniliste ainete kvantitatiivsel määramisel. Anorgaanilised ained on oma keemilise struktuuri poolest palju lihtsamad, nende keemilised reaktsioonid on võrdlemisi kitsastesse

tarvismineva happes hulga titreerimise abil, 2) joolumetriiline
määramine, 3) mõotanaliitilised sadestamise meetodid.

Tihti pääle tuleb süin üksikuid metoode kombineerida ja kaudseid
määramisi tarvitada. Järgnevas ridade kirjeldan lühidalt
üksikuid metoode

Alkoloidide määramine kesendamiseks tarvismineva
happe hulga titreerimise abil.

See meetod põhjeneb samal alusel, nagu anorgaaniline alkaliimeetria ja
aetdiimeetria, nimelt annavad alused /alkoloidid/ happesetega ühininedes
kesksed soolad, missuguse reaktsiooni lõpepunkti näitab vastav indikaator.
Kuna aga alkoloidid palju nõrgemad alused on, kui anorgaanilised alused,
süin ei saad reaktsiooni lõppe süin nii täpselt määrata. Sellepärast on süin
parem kaudset titratsiooni tarvitada: alkoloid lahustatakse täpses happes
hulgas ja määratakse kesendamisel ülejäänud happes hulka harilikult kinolla-
titriga leelisega titreerides; saadud $N/10$ ehk $N/50$ lahuse maht arvatakse
selmisest happes mahust maha; vahe näitab alkoloidi kesendamiseks
tarvislained happes hulka, millest süin võib arvatakse lahuse oleva alko-
loidihulka. Süin tuleb töötada harilikult õige nõrkade, $N/50$ kuni $N/100$

lahusedega, sellepärast omandab süin suure tähtsuse vastava indikaatori valik. Harilikud kangete hapete ja nõrgade oluste ehk nõrgade hapete või kangete oluste juures tarvitataavad indikaatorid ei kõlba süin: nad ^{on} dissotsiatsioonilt (osandumiselt), võrreldes alkaloidele dissotsiiooni püüdega, liiga kanged, liige vähe "tundlikud." Samuti on väga tähtis indikaatori kontsentratsioon / koondus / lahu suhtes ja tarvitataav lahuma. Väimaks olenel indikaatori valik ka alkaloide keemilisest iseloomust.

Algul ei pandud nende tingimuste peäle suurt rõhku, sest et alkaloidele keemilist struktuuri veel küllalt ei tuntud. Esimene, kes selle peäle pöörpanevaid vastuseid katsus anda ja kelle tööd veel praegugi mööduandvad on, oli Kippenbergov. Tema proovis rõiki tuntuid indikaatoreid med. alkaloide määramisel ja leidis, et iga alkaloide määramisel täpseid resultate võib saavutada ainult eriliste, selle alkaloide jaoks eriti kõllikeude indikaatoritega. Näituseks: chinini määramiseks olid eriti kõllikud atsoliimün, hämotoksülin, uranin, lakmoid + aether. Teiseks nõudista, et iga indikaatori tundlikus oleks reageerivate lahude suhtes kindlaks määratud.

Tema uurimisi täendäs eriti hiinaalkaloidele suhtes Messner. Tema soovitas süin tarvitada lakmoidi, eriti selle puhastatut, ja Poirrieri sinist

g 4 B, ja juhtis tähelepanu viimase happe tundlikuse poole alkoholi lahuses, kuna lakmoosi happetundlikkus samas lahuses õige võikene on. Rupp ja Segers^d soovitasid omalt poolt värvita ehinaalkaloidide lohus tarvitada olinitrophenolphtaleini ehk p-nitrophenooli, enam värvitud lahuses aga tetraakloortetabromphenolphtaleini.

Juba enne Kippenbergi tööd noitsus Felières^d kesendamisel ülepäänud happe hulka kaudselt ilma indikaatorita määrata, titreerides veesoid /водной/ alkoholi lahused kindla tiitriga vaseoksiüüdi-ammoniaaki lahusega, kuni märgatava sadestuse alguseni ja saavutades häid resultate.

Jodomeetriline alkaloidide määramine

Jodomeetrilise meetodi juures ei saa meie ka otsesoheselt joodiga titreerida, sest et alkaloidid võiga kõrkava koosseisuga joodiühendusi /perjooliidid/ sünnitavoid. Paremaid tagajärgi annab jodomeetriline happe titreemine: alkaloid lahustatakse harilikult 1/10 normaalses värvel-happe lahuses, mille lahjendatud alkoholi juure lisatud; lahuse lahjendatakse veega kuni 50 cem. ja lisatakse 50 cem. alkoholi juure; siis lisatakse ütenaalus K₂ (1:15) ja K₂O₂ (1:25) lahuse juure; tähendatud soolade poole

mõjul kesendamisel ülejää neel happe $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{KJ} + \text{K}_2\text{O}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 Joodi vabastades, vaha jood lahustub alkoholis ja titreevitakse $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 lahusega; väärelhappele vastav $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahuse maht arvatakse algul võetud
 väärelhappe mahust maha; vaha näital kesendamiseks tarvitatud happe
 hulka, mille järelle alkoholi hulka välja arvatakse.

Sarnasel kujul tarvitatakse seda meetodi Christensen⁷⁾ ja Jørgensen⁸⁾.
 Christensen tähendab, et sedarisi kõiki taimealkoloide määrata võib, välja-
 arvatud pilocarpin, noorkotin, teobromin ja koffiin. Jørgensen soovital
 lahuse aienena tingimata väärelhapet tarvitada. Gordini ettepanek, al-
 koloidide mineraalhapete lahuse Mayeri reaktiiviga (Jod-Jodkalium ehk kalium-
 elavahõbeda-jodid) sadestada, filtreerida ja happe ülejääki titreerida, on praegu
 kõrvale jäetud.

Mootanalüütiline sadestamine.

Mootanalüütilisel sadestamisel tarvitatakse F. F. Mayer⁹⁾ kalium-elavahõbeda-
 jodati ja Zinovskij¹⁰⁾ fosformoliboläänhapet, kuid mõlemad meetodid
 on praegu kõrvale jäetud, olgugi et veel hiljuti G. Heikel¹¹⁾ ellmice me-
 toodi juures parandavaid mõrkasi tegi. Tähelepanu tekitab ainult

E. Elrove¹³⁾ poolt soovitatud kaudne alkaloidide määramine. meetod. See meetod põhjeneb kesendamiseks tarvismineerhappe hulga /soolahappe/ määramisel mõotanalüütiliselt saadestades Volhardi järele: alkaloidi lahule lisatakse soolahapet juure, afektatakse veevannil kuivaks, lisatakse 5 cm. alkoholi juure ja aurutatakse veel paar korola kuivaks; jääk lahustatakse vees ja kesendatakse $\frac{1}{10}$ kaaliumihüdnoksüüdi lahusega indikaatori /phenolphtaleini/ abil; sadestatud alkaloid filtreeritakse ja filtraadis, mille hapendamiseks lämmastikhapet juure lisatud, määratakse soolahape Volhardi järele.

Kaalanalüütiline alkaloidide määramine.

Kaalanalüütiline alkaloidide määramine, öieti kaalanalüütiline eraldamine on alkaloidide juures üks keerulisematest ja segasematest küsimustest. See meetod põhjeneb üldiselt alkaloidide, nagu kõigi keemiliste ainete omadusel mõningate hapetega ehk teiste keemiliste ainete raskelt lahuraid soolaid ja kaksiksoolaid sünnitada. Tekkivad ühenduste „lahustumatus“ on siin päditingimuseks, kuid „lahustumatus“ on siin veel vähem relatiivne mõiste, kui anorgaaniliste ainete juures.

Teine peättingimus on tekkinud ühenduste konstantne, püsiv koosseis. Siin sünnitavad alkoholeid palju raskusi, kuna nad tihti mitte püsivad ja väga kõrkura koosseisuga ühendusi sünnitavad, näituseks: perjoodiidid. Ühtlasi eraldavad mõned ühendused kaaliumi reaktiivi ülekandus lahuda. Lõpuks sünnitab raskusi eraldamise reaktiivide leidmine juhul, kui üksikud alkoholid tuleb alkoholide segust eraldada. Siin puutume tihti nähtusega kokku, et üksikute alkoholide soolade kohta puuduvad tihtipeält teated lahuvuse ja muude füüsiliste omaduste üle. Eriti teravalt annab see tunda chinaalkooloidide analüüsimisel: teated üksikute soolade kohta on siin-süäl laskapillatud ja puuduvad põhipaneratse õppe- raamatutes. Kõik need tingimused teevad alkoholidide kaalana- lüüsi raskest.

Üldisest reaktiividest, mis siin tarvitatakse võiks nimetada Bertrandi ²⁾ poolt tarvitusele võetud silico wolframhapet / $12\text{H}_2\text{O}_3$. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |, platinkloriidi, kullakloriidi, pikrolon-¹⁴⁾ ja pikriinhapet. Kõik need reaktiivid on aga üldiselt üksikute alkoholide juures proovitud, kuna loialised ühtlustavad andmed puuduvad.

Alkalooidide eraldamisel segudest tarvitatakse pääasjalikult nende soole, mis lahuruse poolest teistest alkalooididest erinevad ja katsutakse neid tähendatud soolade näol eraldada. Alkeidugi teada pole see eraldamine alati kvantitatiivne ja nõuab eraldatud alkalooidi korolevat puhastamist.

Polariimeetiline alkalooidide määramine.

See meetod põhjeneb alkalooidide n.n. optilisel aktiivsusel. Teiste sõnadega alkalooidide ^{lahus} mõjuvool polariseeritud kiirete peäle, mis-
 ugust mõju mõõdetakse eriliste apparaatide, polariimeetri abil. Pöörde nurk on kas parempoolne, või parempoolne ja konstantne iga aine kohta. Nurga määramiseks valmistatakse teatud koondlusega (kontsentratsioon) alkalooidi lahus võimalikult optiliselt indiferentses lahendaines ja mahutatakse harilikult 1. detsimeetri ehk 2,2 decti-
 meetri pikusesse klaasitorusse ja vaadeldakse homogeenses natriumi valguses kindla temperatuuri juures. Kalde- või pöörde nurk arvutatakse välja järgmiste valemite järele: $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$ ehk $(\alpha) =$
 $= \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$. Siin tähendab α /väinene/ nähtud pöördenurka, l = klaastoru

pikkust oleksimeetrites ja $e = \text{grammi ole aev/kontsentratsioon} / 100 \text{ ccm.}$

lahu aine pöäle; teisel juhul: $p = \text{protsendilist sisalolest}$ ja d ori-

kaalu, kus juures $p. ol = 0$. Täpsemate tähenduste juures kirjütatakse

$(\alpha)_t^D$; kus juures $D = \text{tähendab valgust/praeusel juhul kollast D/ naatri-}$
 $\text{umi spektrami/ ja } t \text{ temperatuuri, mis lahul oli määramise ajal.}$

$+$ ja $-$ tähendavad kalduvust paremale ehk paremale poolle. Polari-

meetri abil on võimalik analiseerida koguni alkoholi ole segu,

kei komponentide eripöördenurgad teada on. See sänniks järgmiselt:

valmistatakse lahu nagu eelmisel juhulgi ja määratakse selle pöörde-

nurk $[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$; kei ühtainet ütleme $x\%$ oli, mille eripöördenurk

$[\alpha]_x$, siis oleks teist ainet $y\% = (100 - x)\%$, eripöördenurgaga $[\alpha]_y$. Sellest

saaksime järgmise valemi: $x[\alpha]_x + (100 - x)[\alpha]_y = 100[\alpha]$, kust

$x = 100 \frac{[\alpha] - [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}$.

Hesse¹⁵⁾ tarvitas seda meetodi chiniaalcoholi ole määramisel, keid
 alkoholi ole segu analüüsimine sännital raskagi raskusi; tuleb palju
 võrdluseid määramisi teha mitmesugustes lahueainetes. Suure tähtsu-
 sega on siin just lahueaine, siis temperatuur ja lahu koondus; ka-
 võib võimalik vaatlamise mitte täpsus tagajärjede pöäle suurt mõju

avaldaada. Lens¹⁶ tarvitab optilisi andmeid peaaesjalikult keemilise analüüsi kontrollina, milleks naad lensolotti¹⁷ arvates ka kõige kohasemad on.

Kolorimeetrilist metoodi võib ainult lensikute alkoloidide juures tarvitada, kes võrdlemiseks peavad värvilisi itenolusi annavod. Laialisemale tarvitusele pole see metood pääsenud.

Sedasoama võiks ka refraktomeetrilise metoodi kohta ütelda.

Chinini määramise metoodid.

Chinini määramisel on meil naks küsimust lahendada.

Esitens, kui täpselt easeb end chinin määrata puhtmääramise metoodide järele, misuguseid tagajärgi annavod mõstoonaliütisel titratsioonid, soolestused ja kaalanalüüs. Teisens, kui täpselt võib chinini kvantitatiivselt eraldada teistest chinaalkoloididest: einchoninist, einchonidinist ja chinidinist peaaesjalikult. Et viimased chininiga oma füüsilis-keemilisi omadusti poolst lähedalt sugulased on, siis sünnitab chinini kvantitatiivne eraldamine

neist suuri kasutus. Et võrreldavalt tagajärge saada, sellens valmistatakse kunstlikul chinaalkaloididele segud, kuid juba ammu märgati, et chinini eraldamine puht-mehaanilisest alkaloididele segust igatahes kergemini toimub, kui üheskoos kristalliseerunud ehk koortest eraldatud alkaloididele segulest. Viimane nähtus põhjeneb mitmesugustel asjaoludel. Arvatakse, et siin teatavad osa mängivad pärk- ja värvained, mis koortest eraldamisel alkaloididega vähesel arvul sadestuvad. Pärk- ja värvainete eraldamiseks ja koguni kvantitatiivseks eraldamiseks, määramiseks on praegu küllalt tagajärjekaid samme astutud, kasutades ära mõningate ainete, iseäranis söe, absorbeerimise võimet. Viimasel ajal on söe, kui mitte puhtkeemilise ühuse, asemel hakatud tarvitama alumiiniumihapendit - savimuld/¹⁸⁾ ja need, mis sellens eriliselt puhastatud ja puhtkeemiline ühuse on. Sellens on H. Wislicenus¹⁸⁾ eriline aparatuur konstrueerinud; sel alal puutuvad silma veel H. Freundlichi ja Goppelsehroderi¹⁹⁾ tööd. Martin Klemstücker²⁰⁾ tarvitab seda meetodi modifitseeritud chinaalkaloidide määramisel. Täiale parkainete toksitabi chinaalkaloidide

analüüsi kaksikühenduste tekkimise võimalus, eriti chinini ja einehomidini juures (Hesse, Lent^{ky}); viimased ei lagune nii kergelt reaktiivide mõjul. Ka tekivad chiinaalkaloidide sadestamisel segakristallid, mis samuti analüüsi raskendavad.

Katsun edaspidises kirjutuses lühidalt võrrelda nii puht chinini kvantitatiivse määramise kui ka kvantitatiivse eraldamise korvatevsemaid metoode, tarvita des kätesaadelavaid literatuuroendmeid.

Viimaseid oli aga kaunis raike süstematiseerida, kuna need üksikutes ajakirjades laiali pülatud on ja liiki päädle uhe ja sama metoodi kohta käivad, tuues üksiku'd vähesed parandused. Nii ei ole siis käesoleva kirjutoo ülesandeks siia midagi erist, mut teua: seda ei võimalda käesoleva töö piirid. Chiinaalkaloidide probleem ise on üks keerulisemast ja raskemast ülesannetest ja nõuaks lahendamiseks pirkaldast, hoolast uurimist. Siin on veel palju poolikut, kõikevart, mis selgumiseks aega nõuab.

Materjali jaotaksin järgmiselt: I. Chinini kvantitatiivsed määramise metoodid; II. Chinini kvantitatiivsed eraldamise metoodid.

Miss puutub katsetesse, mis üksikute meetodide juures tehitud, siin on need mõeldud rohkem olemonsteeriva materjalina kui iseseisvate järelduste tegemiseks. Katseteks tarvitatud materjal sai vastavalt ettevalmistatud. Chinin bisulfaadiks muudetud /Hesse²¹/ järele/, ammoniakiga sadestatud ja 100°C . juures kuivatatud. Cinchonidin - tetrasulfaadiks /Schäfer, Lent¹⁶/ ja 110°C . juures kuivatatud. Cinchonin - sulfaadiks, korduvalt keevas vees kristalliseeritud ja ammoniakiga sadestatud. Chinidin - keevast alkoholist välja kristalliseeritud.

I. Chinini kvantitatiivsed määramise meetodid.

Chinini kvantitatiivsel määramisel tarvitatakse samasid metoode, nagu üldiselt alkaloidide määramisel. Toonitan siin ainult erist, chiinaalkaloididesse, muutuvad külge.

Mootanalüütiline kesendamisega tarvismineva hapu hulga määramine.

Nagu juba algt tähendamine, on ka siin eriti tähtsündinud

torivalik. Köpferberger³⁾ soovitas ehinini määramiseks atso-
 lütmüini ja hämotoksüliini. Parastised Messneri⁴⁾ keemilised
 näitamisvõimed, et siia eriti kõlbaks lakmoid + aether ehk
 lakmoid alkoholi lahus ja Poirrieri sinine gH_3 samuti
 alkoholi lahus. Lakmoid tuli selleks eriliselt puhastada:
 10,0 gr. kariliku lakmoidi puhustati peeneks ja kuumendati
 3tundi veeruumil 1 litri vee. Saadud sinine lahus ekstrah-
 keeriti päiale jahtumist aetheriga, aether destilleeriti ära. Saadud
 kaalu järel umbes 4 gr., tarvitadi indikaatorina alkoholi lahus,
 0,2 gr. lakmoidi 100 ccm. alkoholis. Saadud punane lahus on väga
 tundlik leelise poistu. Titseerida tuleb võrdlemisi kõvas
 alkoholi lahuses; ainult siis on võimalik õige täpsed tagajärjed
 saavutada. Hämotoksüliini Messner ei soovita: ta tähendab
 et siin värv muutus õige rõikus on ja igarood vchlaselt ei
 sünni. Parastised J. Frehrichsi²²⁾ ja C. Mannheimi²²⁾ uurimised selgita-
 vad niildest see tuleb. Nad [Frehrichs ja Mannheim] väidavad ni-
 melt, et värske hämotoksüliini [$C_6H_4O_6$] happes lahuses mitte kollas-
 ne pale, vaid värvitu. Leelise lahuses ei muutu ta ka mitte

otsukohe sinikas-violetiks, vaid sin oksüdeerub ta, sünnitades häma-
teini $C_{16}H_{12}O_6$; värvane on juha happes lahuses kollane ja muutub
leelisest violetiks. Sellepärast soovitati Saksa Pharmakopöes vanane-
nud kramotoksülini lahust tarvitada. Värske hämotoksülini tarvitamisel
soovitavad tähendatud autorid seda mõne tilga $N/10$ KOH lahuse juurelisa-
misel ja segi loksutada oksüdeerida. Juureliratus KOH lahuse arv tuleb
tituleerimisel arvesse võtta.

Rapp ja Segers⁵ soovitaravad tarvitada olinitrophenoolphtaleiini ehk
p-m-trophenooli. Uuemal ajal aga tarvitatakse parema meelega metküül-
punast alkoholi lahuse /Rapp/.²³⁾

Katz²⁴⁾ toetudes Messneri poolt soovitatud Poizneri viinise happetundli-
kuse pärale, määras chinini kaheliisoolahappe soolandi ja saavutas õige
täpselt tagajärge. Sellens aurutas ta chinini veel-alkoholi lahuse soolahappe
ülekaalus kuttamis, saavutas chiniin-bisühüdriidklorüüdi. Vaba happe
paremaks õhkumiseks lisas ta vähe NaCl juure, lahustas sademe alkoho-
lis ja filtreeris $N/10$ KOH lahuse /alkoholi lahuse/.

Katsed (alkaloidide lahuse Hippenbergeri järele):

1) Võetud: 50cem. chinini lahuse 0,1 - 50cem $N/50$ H_2SO_4 ; indikaator

hämoforsülin, mille oksüdeerimiseks tarvitatud 3 gtt. N/50 KOH lahu / 194 = 0,06 eem. / a) titreerimiseks võetud 25 eem lahu + hämoforsülin, kulus 17,9 eem. N/50 KOH lahu parvesevõttes 3 gtt. hapendamiseks tarvitatud KOH. Indikaatori värv muutus oli sellegi peale vaatamata kõikum: tekis violetne värv kadus loksutamisel uuesti ära, kuni lõpuks tekkinud lütkune värv, võrreldes kontrollprooviga vees, KOH lahu alkaali tunnistas. b) Titreerimisel võetud 25 eem. lahu + hämoforsülin, kulus 17,5 N/50 KOH; indikaatori värv muutus olisel korral püsivam. Kokkuvõte: kesendamiseks kulunud happe hulk 17,1 - 17,5, keskmiselt 17,3, vastab 0,0473_{gr}; vahe = 0,05_{gr}; 0,0473_{gr} = 0,0027_{gr} leitud 94,6%.

2) Võetud: 50 eem. chimini lahu 0,1 - 50 eem N/50 H₂SO₄; indikaator methüülpunane 1:500 alkoholis / 2 tilka. Samuti 25 eem titreerimiseks võttes kulus N/50 KOH a) 17,4 ja b) 17,3 eem., keskmiselt 17,35 eem. Kokkuvõte: kesendamiseks kulunud happe hulk keskmiselt 7,65 eem.; vastab 0,0495_{gr} ehk 99%

Mõlemal juhul lisasin titreeritava objektile 25 eem. alkoholi juure.

Jodomeetrilisel teel hapet määrates (Lhr. 16, 17) sai Christensen [†]).

Järgmised andmed chimini kohta: võetud 0,086_{gr} saadud 0,0955_{gr}; v. 0,072_{gr} - s. 0,072_{gr}; v. 0,072_{gr} - s. 0,074_{gr}; v. 0,344_{gr} - s. 0,344_{gr}; v. 0,344_{gr} - s. 0,342_{gr}. Keskmiselt. võetud 0,1836_{gr}.

saadud 0,1835g ehk 99,9%.

Mootanalüütiline soodestus.

Metoodidest, mis siin tarvitusel võiks nimetada: 1) soolahappe määramine ja 2) pikriinhappe määramine

1. Soolahappe määramisel tarvitatakse Elrove¹¹⁾ Volhard'i meetodi.

Siin toimetati järgmiselt: chinini alkoholi lahus lagutakse soolahappes ja aurutatatakse veevannil kuivaks, korratakse seda operatsiooni paar korda, iga kord 5 cm. alkoholi juure lisades vaha soolahappe täielikuks õhkumiseks; jääk lahustatakse vees ja titreeritakse $N/10$ KOH lahuga, tarvitades phenoolphtaleini indikaatorina; sadestatud chinin filtreeritakse ära, filtraadis määratakse tekkinud kloriidist /KCl/ soolahape. Saadud filtraadile lisatakse $N/10$ $AgNO_3$ lahus ütlekaalus juure; ühtlasi lisatakse natuke lämmastikhapet juure, et AgCl kergemini soodestuks; AgCl sade filtreeritakse jällegi ära ja ülejäänud $AgNO_3$ titreeritakse $N/10$ NH_4CN lahuga, tarvitades indikaatoriks raua-maarijäädi /Riisn-alain/ millele mõni tilk lämmastikhapet juure lisatud, mis ühtlasi indikaatori hüdrolüüsi välendab ja titreerimisel fikseerivad $AgCN$ ja NH_4CN kompleks ühendust lõhub, missuguse ühenduse sadestamist indikaator ei näita.

Elrove sai selle meetodiga häid tagajärjed, kuid siin tuleb võrdle-
 misipalju normaal-kehuseid tarvitada, ka võiks saagedane filtreringi-
 ne tagajärjele peale mõju avaldada. Viimaks ei ole ka mitte selge,
 kas meil siin chinin-kahelisoolahappe soolaga tegemist pole, sest nagu
 eelpool [lkr. 27] nägime, tarvitab Katz samasugust soolahappe vikerkaalus
 väljaaurutamist tähendatud soola sünnite misers; igatahes pönduvad
 täpsed andmed soolahappe hulga kohta, mis juure tuleb lisada enne auru-
 tamist.

Katsed: chinini 0,2 lahustatud alkoholis + 1 cem. N/1 keeja kuivaks
 aurutatud; 2 korola juure lisatud 5 cem alkoholi ja uuesti kuivaks aurutatud;
 50 cem. vees lahustatud.

1/ Väetud 25 cem. lahu + phenolphtalein + N/10 KOH, kulus 4,9 cem.; sade filter-
 ritud, filtraat + 10 cem N/10 AgNO₃ + 5 gr. HNO₃; sade filtreritud; filtraat
 + raud-maaryää + NH₄CNS - N/10 lahu, kulus 7,05 cem.; seotud AgNO₃ = 2,95 cem.,
 vastab ^{0,0951} 0,0973 gr. chininile ehk $\frac{97,3\%}{95,1\%}$

2/ Väetud 25 cem. lahu + phenolphtalein, kulus 5,0 cem N/10 KOH lahu, filtraat + 10 cem.
 N/10 AgNO₃, filtraat [II] + raud-maaryää, kulus N/10 NH₄CNS lahu 7,0 cem.; seotud AgNO₃
 = 3,0 cem.; vastab = 0,0969 gr. chininile ehk 96,9%. Keskmise: 96%

II. Pirriinhapet, mida Knecht²⁵⁾ ja Hager²⁶⁾ kaalanalüüsis tarvitasid, tarvivad
 M. Kleinstück²⁰⁾ ja E. Richter²⁷⁾ mõtanalüütilistes määramiseks. Meetod
 põhjendab sellel, et pirriinhappe soolad chininiga äige püsiva koosseisuga
 on. Endised uurijad sadestasid chinini pikiinhappega ja titreerisid siis
 piriinhappe ülejääku $N/10$ KOH lahuga. Nii Kleinstück kui ka Richter tulivad
 otsusele, et sarnasel teel täpseid resultate ei saa. Nad soovivad
 piriinhappega sadestamist kindlaks määratud soolahappe lahuse võtta ja
 siis titreerida. M. Kleinstück tarvitas sin indikaatorites rhodaan-naa-
 liumi ja vanda, kasutades ära titaankloriidi oksüdeerumist. Kleinstücki
 järel oleks ülekinnaalkaloidide titreerimiseks järgmine: alkaloidi
 lahule lisatakse soolalahu-piriinhappe lahus ülejään $C_6H_2(NO)_3OH - 5,7285\%$
 600-700gr. vett + 50 cem $N/1$ HCl - kuni liitriini juure; sade filtreeritakse,
 filtraadi osimesed 10-15cem jäetakse tarvitamata, 15 cem järgnevast filtraadi
 osast tarvitatakse titreerimiseks, lisades juure mõni cem. HCl conc. + 50 cem $1/39\%$
 $TiCl_3$ jäetakse 10 minutid CO_2 gaasivoolus. Pärast jahtumist titreeritakse
 titaankloriidi jaär ravanbriidi $FeCl_3$ ja rhodaan-naliumiga. M. Kleinstück
 sai lüü madalad tagajärjed võrreldes teste meetodi olega. Kuid üldiselt
 laseb see meetod ka Richteri arvates end chinini määramiseks ära

kasuta. Richter titreeris soolahappe-alkoholi lahus 1/10 Kohn lahuse, phenosoftaleini indikaatoriks tarvitades.

Kaal-analüütilised meetodid.

Chinini sadestamis- ehk kaalanalüütiliste meetodide juures juhitakse tähelepanu samade asjoluude peäle, mida juba algul (lkh. 18, 19) ära tähendasin. Üldiselt on sadestamise meetode sünnkaunispalju; osa neist võib kasutada chinini kvantitatiivsel eraldamisel teistest Chiinaalkaloididest, sellepärast peatan nende juures edaspidi, tähendatud meetodide kirjeldusel. Praegu peatan lühidalt chinini kaalanalüütilisel määramisel tsütroonhappe soolade näol ja piirühkaga määramisel.

1. Tsütroonhapet absoluuts-ætheri lahuses chinini sadestamiseks tarvitatakse Nischi ja H. Meyer²⁸⁾ hapu tsütroonhappe soolade sadestamiseks. Coekburn²⁹⁾ ja Black²⁹⁾ soovitarad eelmist meetodi järgmiselt tarvitada: chinin, veerammul kuivatatud, lahustatakse vette (absoluutses) ætheris ja filtreeritakse kaalutud Erlenneyeri kolvisse; kolviga koos kaalutakse ka filtreerimise toru, asbestiga täidetud. Filtraadile lisatakse küllaldaselt tsütroonhapet (ætheris lahustatud) juure ja pannakse 24 tunniks seisma; siis eral-

datakse aetheri lahu läbi filtreerimise toru ja pestakse sadet 3 korda, iga kord 10 cm. aetheri / e. k. 0,720 / tarvitades. Filtreerimise toru mahutatakse jällegi kolvisse ja kuivatatakse algul väiksema temperatuurii, pärast 100°C. juures ja kaalutakse tekkinud chinin-tüütraat / $C_{10}H_{14}N_2O_2$. $C_6H_5O_4$ / . Kõrvalalkaloidide eraldamiseks tähendatud meetod ei kolbe, sest et tähendatud alkaloidid samuti aetheri lahus sademe annavad.

II. Pikriinhappe meetodi, mille mõtanalüütilise külje peäle juba ltkr. 31 / tähelepänu juhtisin, tarvitavad kõik autorid enamasti chiinaalkaloidide üldsumma määramiseks. Teda tarvitab juba Hager sellena, pärast pole täiendav tema uurimisi kreekt. Arvatavasti võib pikriinhapet väga hästi chinini kaalomahtu isis ära kasutada, kuid selle kohta puuduvad lähemad andmed. Üldiselt annavad ka teised chiinaalkaloidid pikriinhappega sademe, ni et teda kvantitatiivselt chinini eraldamiseks kasutada ei saa.

Refraktomeetriline meetod.

Seda meetodi tarvitab chinini määramiseks Utk³⁰⁾, ta seadis oma uurimiste põhjal kindlaks refraktomeetrilised tabelid kokku chinini, chinin-hüdrokloriidi ja sulfaadi kohta, tarvitates metüülalkoholi ja svolahapet lahu-

aineteks.

Kolorimeetrilist meetodit pole chinini määramiseks pea sugugi tarvitatud, olgu et, nagu algul (Lk. 10, 11) taendasin, chinin härd värvireaktsioone annab. Tschirsek³¹⁾ toob lühikese teate selle kohta; samuti lühidalt teatab ka Ed. Schaer³²⁾ peehüdroolist, kui kolorimeetrilisest reaktivist chinini peale.

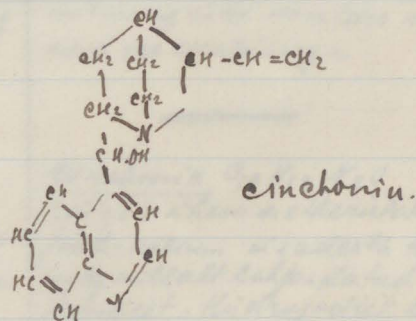
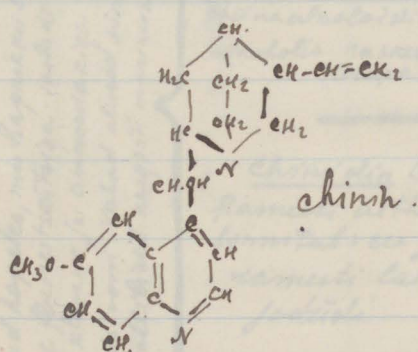
II. Chinini kvantitatiivsed eraldamise meetodid.

Kuna puht chinini määramise meetodid võrreldes rahuldavaid tagajärgi annavad, sünnitab chinini eraldamine teistest chininalkaloididest praegu veel suure raskusi; puudub koguni veel küllalt otstarbekohane ja praktiliselt igal juhul tarvitataw alkaloidide üldsumma määramise meetod chininakoortest, ekstraktidest ja muist chininpreparaatidest. Selle põhjuseks oleks kõige peält chininakoortes sisalduvate sugulas-alkaloidide rohkus, arvu järele üle paarikümne, millest nimetaksime: chinin, chinolin, cinchonin, cinchonidin, cinchotin, cinchamidin, cinchamin, chinamin, conchinamin, hüdrochinin, hüdrochinidin, chairamin, chairamidin, euprein... Need alkaloidid leitudavad peaaugaltikult chiina, chinora, chinapark- ja chinoraparkhapete

sooladena. Pääle selle kerame siit veel vaik- ja värvaineid. Peaõhku
 pannakse chinakoorte umbertöötamisel chinini, chinidini, cincho-
 ninij e cinchonidini eraldamise peale. Ilu ulejääk tuleb osalt
 chinididini nime all müügil. Tähtsamatel tähtsamate alkaloidide
 protsent kõigul suuresti mitmesugustes chinakoorte juures. Näitustena
 toon mõned andmed Hageri³³⁾ jaoks: Chiina Succirubra Jaava saarelt-
 - üldalkaloidide 6-8%, chininsulfaati 2-3%; Chiina Roxa /Pala Thorne
 saarelt/- 5-6% üldalk., chininsulfaati 2-2,5%; Chiina Roxa /Ost-Indest/
 - üldise 4%, chininsulfaati 1,5%; Chiina Calisaya /Bolüüriast/- 5-6%
 üldise, chininsulfaati 3-4,5%; Cinchona Ledgeriana, - üldise kuni 13%,
 chininsulfaati 8-9%. See on teinens taristavaks põhjusens rikkare
 eraldamise meetodi leidmisel.

Chinini eraldamist chinidini, cinchonidini, cincho-
 ninist taristabka veel, nagu (Lk. 22) talendlaasni, köini riide
 nende alkaloidide keemiline sugulus, nagu nende konstitutsiooni
 valemist näha (Lk. 36) ja analoogiliste soolade rohkus. Näitu-
 seks sünnitavad nad soola, värvhappega ja teiste hapetega
 analoogilisi kloriidreid ja sulfaate. $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$

/keskne sool/ chinin hüdrokloriid ja $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$ /hapu/ chinin-
 kahelisküdrokloriid; chinidini hüdrokloriid $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$ ja
 samuti kaheliskloriid $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + H_2O$; cinchonin hüdroklo-
 riid - $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$ ja cinchonidiin hüdrokloriid $C_{19}H_{22}N_2O \cdot$
 $HCl + H_2O$. Samuti sulfaadid. Toon siin võrdluseks chinini ja
 cinchonini konstitutsiooni valemid:



Chinini eraldamise meetodid põhinevad peajoontes vastavate
 soolade lahuvuse vahetõrgetel, mille kohta paar järgnevat tabelit
 mõninga efektiivsuse võivad anda. Ühtlasi võetakse siin ka
 muud füüsikalised omadused arvesse, nagu polariseeritud
 kiire pöördel nurk; teatavasti pööravad chinin ja cincho-
 nidiin polariseeritud kiire paremale, chinidini ja cinchonin
 paremale poole. Tähtsamate omaduste kokkuvõttena toon

toon järgmise tabeli E. Schmidt'i ¹⁾õpperaamatust Kerneri
järele.

I.

Pööravad polariseeritud kiire paremale poole,
sünnitavad vees raskesti lahuvad tartraadid.

Lahud hapetes, mis hõlmabki sisaldrasid
sinil fluorestseeriva. Vahel lahud ammonia-
rad kloorure ja ammoniakiga toelure vees
neentsüümi. Vahel alused sünnitavad
kristallilised raskesti maenaval hüdraadid.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$.
Aetheris kergesti lahuv. Sünnitab
rem jagu soolaid on kergelt
raskemalt lahuvad, kui teistel
chiinaalkaloididel. Sünnitab
alkoholis raskesti lahuv
Herapathiidid.

Chinidini $C_{20}H_{24}N_2O_2$
Raskesti aetheris lahuv.
Sünnitab vees ja alkoholis
raskesti lahuv hidro-
joodiidid.

Cinchonidia $C_{19}H_{22}N_2O$
Aetheris raskesti lahuv. Sünnitab
hidrokloriidina kristallid, suured
kristallid. Sulfaat sadestub
mitmesuguste vormides rõi-
kuva vee sisaldusega

Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$
Kõige vähem aetheris lahuv.
Jood-kaliumi sadestub taha
mitte rullalt kaljoni, olatud
lahudest. Hidrojooidid lahud
kergesti alkoholis.

Hapete lahud ei fluoresseeri sinis-
selt, raskemalt lahud v. ammonia-
kloorure ja ammoniakiga. Hõlgest
vees raskesti lahuv. Vahel alused
kristallilised raskesti maenaval hüdraadid.

Pööravad polariseeritud kiire paremale poole,
tartraadid lahuvad vees võidlemisi kergelt.

Järgnevas tabelites näkuvad üksikuid täpsemaid andmeid tuua
võrdluseks chinini, chinidini, cinchonini ja cinchonidini lahuvuse
kohta üksikuis lahuainetes aluste kui ka kloriidide ja sulfaatide
hääol. Andmed, peale nende, millele juure on tähendatud autorite
nimed, on väetud E. Schmidt'i ¹⁾õpperaamatu järele.

Alkoold.	Lahusaine	V e e			Alkohol 90-91%	
		15°C.	20°C.	100°C.	20°C.	Keev.
Alusool.	Chinin (veeta) - " - hüdraat	1:1960/1 1:1670			kergesti lahuv.	
	Chinidin	1:2000		1:750	1:26/20°C. 80%	1:4
	Cinchonin		1:3670	1:2500	1:100	
	Cinchonidin	1:1680/130° 1:5268/115° ²			1/1:16,3/97% 1:213	
hüdro-kloriidid	Chinin	1:34		1:1	1:3	
	Chinidin	1:62,5/10°			1:13/10°C.	
	Cinchonin	1:24/10°			1:13/65%-10°C	kergesti lahuv.
	Cinchonidin	1:20/20°			kergesti lahuv.	
sulfaadid	Chinin	1:800/15°		1:25	1:100	1:6
	Chinidin - " - hapusaol	1:100 1:4,7/10°				1:9/61%-62%
	Cinchonin	1:65,5/13°C.		1:14		1:2
	Cinchonidin	1:97,5/12°				

1/ Hesse järel. 2/ Skraup'i järel. Huvitav on siin võrrelda andmeid cinchonidini lahuvuse kohta külmas vees: vahel on silmatorkavalt suur |1:1680 ja 1:5268|

Tahvaineel alkoosid.		Aether.			Kloroform.	
		g. k. 0,718	g. n. 0,726	veega kollast.	harv. t.	neev.
Alusad	Chinin	1:46,5 ² 1:25/10,720 ²	1:10 ²	1:19,8 ²	1:2	
	Chinidiin	1:58,8 ²	1:40 ²	1:69,4 ²	kerge sti lahuv	
	Cinchonin	1:656 ²	1:743 ²	1:741 ²	1:280/200 ²	
	Cinchonidiin	1:354 ² 1:148 ² 1:1053 ²	1:68 ²	1:222 ²	kerge sti lahuv	
hidro kloriidid	Chinin				kerge sti lahuv	
	Chinidiin - " - kahelt				kerge sti lahuv ei lahuv pea sugu	
	Cinchonin		1:273		1:22,2/100 ²	
	Cinchonidiin				kerge sti lahuv	
sulfaadid	Chinin	15°C juures pea aegu			lahustamata.	
	Chinidiin				1:19,5/150 ²	
	Cinchonin	Pea aegu lahustamata			1:60/150 ²	1:22,4/62°C/
	Cinchonidiin				1:1000/150 ² kristallvegu	

1/ H. Hille^{34/} järele. 2/ Hesse järele. 3/ Skraup'i järele. Huvitav on siin jällegi võrrelda Hille, Hesse ja Skraup'i andmeid cinchonidiiniga.

g. k. tähendab: erikaal.

Neist tabelitest näeme, et hiinaalkoloidide lahuvase küsimus nii vabade aluste kui ka sarnaste tähtsate soolade näol pole sugugi ühtlustatud, üksikutel juhustel pauduvad koguni andmed põhiainevates käsiraamatutes. Üksired andmed näivad juhuslikult, mitmesuguse temperatuuri juures, iga üksiku autori töö juures ääretähtsatusel olevat. W. Hille andmed tähtsatusel alkoholidide aetheri lahul kohta lähevad tunduvalt lahku endisest Hesse ja Kraupi andmetest; arvatavasti võib toetuda W. Hille andmetele, kui uue matele. Hesse arvates lahul chinin kergemini vees + ammoniak; W. Duncan³⁵ tõendab aga vastupidist: 10% ammoniaki lahus oli vaheroid 1:2286 pääle, 35% koguni 1:2505. Hesse järele lahul veeta chinin teatavasti 1:1960].

Kõikidele korrapärasele nende kahe tabeli andmeid näeme, et kõik hiinaalkoloidid vabade alustena vees õige visalt lahuvad; alkoholis lahuvad chinin, chinidin, cinchonidin kergemini, cinchonin visalt; kloroformis ja aetheris lahul cinchonin üksi visalt; osalt sellele ongi rõhutatud n. n. aetheri proov hiinaalkoloidide eraldamiseks.

Hüdrokloriidid lahuvad vees, alkoholis, aetheris ja kloroformis kergesti,

ainult cinchonini hüdrokloriid lahub aetheris võrdlemisi visalt
 Sulfaatidest näib chininsulfaat vees, aetheris ja kloroformis
 kõige visumini lahuvat /kakesvümases peaaegu lahustamata/;
 Cinchonini sulfaat näib aetheris peaaegu lahustamata olevat,
 kloroformis lahub ta võrdlemisi kergelt; Cinchonidini sulfaat
 lahub kloroformis visalt, aetheri kohta ei leidnud andmeid.

Tähtsatud omadused poikuvad teatava määrani ettearjutuse,
 külastules toimetada chinini eraldamiseks teistest chininalko-
 loididest. Mõõdamises peatan

Chininalkooloidide eraldamiseks chininakoortest ja
 nende ütlusumma määramisel.

Eraldamise meetode on õige pooleju, kuid nad erinevad
 üksteisest tihti ainult väiksemate üksikasjade poolest. Põhi-
 mõttelt võib neid kahte suuremasse rühma jootuda: esimes-
 te meetodide juures tarvitatakse alkooloidide vabastami-
 seks koortest kõnget leelist; teiste juures tarvitatakse
 nõrku happeid, eriti soolahapet. Leelise meetodi käsita-
 sid ⁵⁷⁾ Keller, ³⁶⁾ Hille, ²⁷⁾ Florence, Richter... Ka on ta peaaegu

suuremas osas pharmakopeades tarvitusel. Üldiselt toimataakse selle meetodi järel järgmiselt: chüna kooste pulbrile lisatakse aetherit, kloroformi eraldi ehk üheskoos juure; mõnikord võetakse ka alkoholi, benzoli, petroleumi aetherit ehk muid orgaanilisi lahuvaineid /Bunna Petroleum-Kohlenstoff^{37/}; loksutatakse läbi ja lisatakse siis leelist juure. Keller tarvitas ammoniakki; pärastised autorid tarvitarvad parema meeliga natriumi- ehk kaliumi hüdroksüüdi, sest et ammoniak osalt kloroformi üle läheb, nagu H. Ekroos toestas. Aether-kloroformi lahust eraldatakse alkaloideid nõrga happega loksutades; süt viiakse nael jällegi, leelist juure eraldes, kas aetheri ehk kloroformi lahusse. Seda protseduri, korraldvalt aether-kloroformiga ja nõrgahappega loksutades, korratakse mõned korrad; see sünnib eraldunud alkaloideide puhastamiseks. Lõppüks aurutatatakse, destilleeritakse lahuvaine ära ehk sadestatakse alkaloideid, ja määratakse siis, kaalutreesudes ehk kaaludes, nende üldsumma. Üksikud meetodid erinevad peamiselt juure lisatarvate aether

kloroformi ja leelise hulga poolest. Nõuab näha, nõuab iga
sordit koori teatavat reaktiivide hulka.

Teine osa autorid, alates Kippenbergerist, kes nõrga happes-
alkoholi lahuga töötas, eraldavad chiinaalkoloide üldiselt
hapestega kuumutades ehk külmalt. E. R. Squibb tarvitas selleks
10%-list ädikahapet. Fromme³⁸⁾ tarvital eraldamiseks nõrka
soolahapet. F. Lehmann³⁹⁾ ja Palm³⁹⁾ kahtuvad, kas suudab soola-
hape chiinakorviteest kvantitatiivselt eraldada chiinaalkoloide,
nad peavad paremaks leelisega aetheri-kloroformi abil töötada.
F. Hebeisen⁵⁵⁾ peab selle vastu süüri paremaks chiinaalkoloidide
eraldamist mineraalhapestel abil, nagu seda Helveetsra farma-
kopea tarvital. Rapp⁴⁰⁾ soovital leelise meetodi juures objektile
füüre lisada põletatud gipsi, et kloroformi kiht paremini eral-
daks. A. Heiduschka⁴¹⁾ ja L. Wolf⁴¹⁾ soovitalad ümalt poolt gipsi se-
ada Na_2SO_4 , mis gipsi pudru otsekohesest kõvaks tõmbamist takistada.
Ernst Schmidt¹⁾ poolt ülesantud meetod kujutab teatavat
kompromissi kahe eelpool tähendatud meetodide rühma vahel.
Ta tarvital eraldamiseks üldiselt soolahappe-vee lahu, lisat siis

enne filtreerimist) kloroformi ja leelist vaskelus juure ja loksutatakse uuesti läbi. Selle tõttu sinna nagu kahekordne ekstraktsioon.

Kummal vaatepunktist õigus, kumb meetod paremaid tagajärgi annab, pole seni selgunud; võimalik, et mõlemaol ümber töötamise viisid teatava määranii kõrval aineid alkoholididega ühes sadestavad.

Katseteks tarvitan Fromme uuemaid meetodi ja Farmakopea Germ.

V/meetodi.

Fromme meetod: 4,0 gr. corticis chinæ (pulv. subt. chr. gross.) + 38,0 gr. H₂O + 2,0 gr. KCl.

segatakse segi ja pannakse vee vannile, viimane aetakse keema ja keedetakse 10 min.

25,0 gr. lahu = 2,5 gr. koortele filtreeritakse küirelt läbi vähesel puuvilla 200,0 gr.

mahuga klaasi; päale jahtumist lisatakse 20,0 gr. kloroformi + 38 gr. aetherit ja 5,0 gr.

natronleelist (15%) juure ja loksutatakse mõni minut tüllesti; kui lahud mitte

hästi ei eraldu kahte kihti lisatakse 2,0 gr. aetherit; juure, loksutatakse ette-

vaatlikult läbi; muidu lisatakse 2,0 gr. aetherit juure, loksutatakse ettevaatlikult

läbi ja eraldatakse pipetti abil alumine vee kiht võimalikult täiesti; selge

kloroform-aetheri lahu kallatakse läbi väikse puuvilla korra kaalutud 100 cem.

mahuga Erlenmeyer'i kolvisse, määratakse kaal ära / i gr. 24,0 gr. = 1,0 gr. koortele /

ja destilleeritakse aether-kloroform ära; jääk kuumutatakse 2,0 alkoholi ga

viimane keedetakse nõrga soojuse ja puhkeõhu abil täieliku õhkanisemiseni; saadud jääk lahustatakse kuumalt 15,0 gr. alkoholis, lisatakse siis vett q. s. kuni algava tumestamiseni + 3 gr. Metüülpunase lahu ja lisatakse N/10 HCl lahu peaaegu kesendamiseni; siis lisatakse q. s. H₂O kuni üldkaaluni 50,0 gr. juure ja filtreeritakse N/10 HCl lahuga kuni värv muutuseneni. Tga cem. N/10 HCl seob 0,03099g. ehinaalkoloide. Kui näituseks aether-kloroform lahu oli 52,8 gr., vastab 2,2 gr. koortele, ja filtreerides keelus 5,9 cem. N/10 HCl lahu, siis sisaldas 2,2 gr. koori $5,9 \times 0,0309 = 0,18231$ gr. alkoloide ehk 8,33%.

kvantitatiivselt: näituseks 52,8 gr. aether-kloroformi lahu / = 2,2 gr. koortele / loositatakse 15-10-10 cem. ehk gr. lahjendatud soolahappega (1:100); kui viimasel loositamisel saadud lahu Mayeri reaktiiviga tumeneb, loositatakse veel kord 10 cem. ehk gr. HCl; filtreeritud hapud lootised loositatakse algsel 15 cem. kloroformiga, lisatakse kuni üliküllastuseneni ammoniaaki juure ja loositatakse uuesti lobi; põhjajumud kloroformi kiht filtreeritakse 100 cem. mahuga täpselt kaalutud Bienenmayeri kolvisse; ülejäänud vesine lahu loositatakse veel 10-10 cem. kloroformiga ja ühendatud kloroformi lahu destilleeritakse; jääk keedetakse 70-80° juures ja kaalutakse puhtalt jätumist oksidaatoris. Valgustamine nagu ennegi.

Katse esimene: võetud 4,0 gr. eest. ehinaa suurinubra ja toimetatud tähendatud eeskirja

järele; aether-kloroform lahu 50,2 gr. = 2,04 gr. koortele; kulus titreerimisel 3,6 ccm $N/10$ vastab 0,1112 ehk 5,33%

Katse II: samuti 4,0 gr. ~~saadust~~ koorte pulbrit; aether-kloroform lahu 49,0 gr., vastab 2,04 gr. koortele; sade = 0,112 gr. ehk 5,5%.

Formakopra german. / \sqrt{v} väljaanne/ meetod: meetod; lähemast kirjeldusest loobun; tähendan ainult siin ekstraherimiseks võtasse 12 gr. china-koorte pulbrit ja töötatakse natriumleeliga; lõputajajärjed titreeritakse $N/10$ KOH lahuse hämotorsiooni indikaatoriks tarvitades.

Katse I: soolahappest lahu /vastab 4,0 gr. pulbrit/ titreerides kulus 5,8 ccm.

$N/10$ KOH lahus, vastab 0,2083 gr. alkohole ehk 5,2%.

Katse II: tuleb lugeda ebaõnnestumiseks, kuna indikaatori värv muutus liiga järkaldaselt sinise; sama hulga lahu juures kulus 6,8 ccm. $N/10$ KOH lahu; happesõnnendamiseks kulunud hulk $12,5 - 6,8 = 5,7$ ccm., vastab 0,17613 gr. alkohole ehk 4,4%.

Brandolina seisab meetod, mida tarvitab H. Lenz⁴²⁾ chinaalkoholide eraldamiseks koortest: see on n.n. ehloralküdraadi meetod. Lenz toimetas järgmiselt: 10,0 gr. koorte pulbrit mahutati 300 ccm. mahuga kolvisse ja niisutati lahuga, mis seisab koos 20,0 ehloralküdraadist ja 12,5 ccm. veest;

Lasti öötsa seista; teisel päeval soojendati veerannil $\frac{1}{2}$ tundi 150 ccm
 170% alkoholiga + 2,0 gr. soolahapet, filtreeriti läbi koheva klaasvillaga, sade
 pesti korraks sooja alkoholiga ühes vähesel soolahappiga lehtis läbi; lattu,
 mis kõiki ehinaalkoloide sisaldab, aurutatati sügäpi konsistentsini välgä
 ja töötati ettevaatlikult veega läbi, millele mõned tilgad soolahapet juurelisa-
 tud, lisades seda vähesel arvul juure, kuni vaikinete täieliku eraldamiseni;
 peab ootmas pidama, et vaikained mitte suurtes tükkides ei eralduks ja
 närvüsi osa ehinaalkoloide ei kõvaldaks, vaid väikestes kütometes sadet-
 taksid; vaikained eraldatakse filtreerides õhupumba abil ehk vee pumpa
 ja pestakse soolahappe-veega läbi; filtreeritud alkoholidile happelisele
 lisatakse NH₄ lattu kuni leelise reaktsioonini juure ja ekstraheeritakse
 otserohe 100 - 50 - 50 ccm. kloroformiga; kloroformist eraldatakse alkohoi-
 did loksutades 100 - 50 - 50 ccm. 2%-lise HCl lahuga loksutades, ja
 loksutatakse kloroform veel kord puhta veega läbi; reest eraldatakse
 ja tleegi 100 - 50 ccm ehk mõnikord ka kolmas kord 50 ccm. aetheriga loksuta-
 des; pääle aetheri ära aurutamist, kuivatatakse jääs ja
 kaalutatakse eksikaatoris jalutades.

Selle meetodi juures ei mängi kooste puhustamise kraad suur osa; üldi-

selt märgati, et see meetod võrreldes rohkem alkohole annab, kui teised meetodid; Lenz ise arvab et ehraalkhüdraat ei mõju kaugeltki nii lahutavalt ehinakoorte pääle, kui mineraal-happed ja leelised, väidet laiemat tarvitamist pole see meetod leidnud. Iluidugi saab alkohole eraldada ka n. n. lubja meetodiga (lkr. 6).

Lihtselt on need põhipandvamad meetodid, mis ehinaalkoholide eraldamiseks tarvitatakse. Chiina essaktide, tinktuuride ja preparaatide eraldamiseks on vastaroid muutused välja töötatud; meetode on siin jällegi palju, ja nende kirjeldamisel praegusel juhusel ei peate.

Chinini kvantitatiivseks eraldamiseks tarvitavatest meetodidest vaatlen herapathüüdi-, kromaadi-, tatraadi-, Carlesi /sulfaadi-, bisulfaadi-, tetrasulfaadi-, oksalooadi ja polarimeetrist meetodi ja aetheri proovi ühes chinini eraldamisega aetheri abil, mis kõrval-alkoholidega küllastatud.

Herapathüüdi meetod.

See meetod sai oma nimetuse herapathüüdi nimega ehinix-jood-
väävelhappe ühendusest, mida 1852 a. Herapath üles leidis ja kirjeldas.

Tähtendatud joodosulfaadi koosseis on järgmine: $H. C_{20}H_{24} N_2 O_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2H_2O + 3H_2O$; üksikasjalisemaid andmeid tema kohta annab Jürgenseni *Drümmere*

See ühendus on chininiil eriliselt karakterne / tabel I. lkr. 37/.

Umber soomaseguseid ühendusi sünnitavad ka teised Chiinaalkaloidid, kuid nad erinevad nii värv, lahuvuse kui ka muude omaduste poolest.

Tähtendatud ühendus tekib, kui keetse chininsulfaadi nii suures värvetahappe hulgas lahustame, mis hapu sulfaadi sünnitamiseks tarvis lahel, saadud lahu küllalolase alkoholiga lagune ja keemiseni kuumendame, juure lisame väljaarvatud hulga alkoholset joodvesinikhaiget ja joodi lahu ja pikkamisi külmaks laseme minna. Herapathit hüdratiseerub vees, andes chininsulfaati, chininihüdrosooliiti ja kõrgemaid chininjoodi ühendusi

Seda ühendust kasutas De Vrij⁴³⁾ (1872.) chinini kvantitatiivseks eraldamiseks teistest chiinaalkaloididest. Selleks tarvitab ta erilist reaktiivi, n.n. chinioolüni joodosulfaati. Reaktiivi valmistatakse järgmiselt: 1 osa chinioolini kuumendatakse 2 osa hentsooliga veerannil; pääle jahtumist kallatakse selgunud lahu kolvisse ja loositakse väheses värvetahappe üleküllaga (1:10); happe lahus olev chinioolini hulka määratakse paralleel katses

Kindlaks, muu lahu kallatakse portselaankaessi ja lisatakse sellele ettevaatlikult juure lahu, mis seisab koos 1 osast joodist, 2 osast joodkaliumist ja 50 cem. veest, selle eest hoolitsedes, et juure lisatud lahu keesajal ülekaalus ei ole 1 osa chininoidini nõuab 2 osa joodi. Tekkinud sade tõmbub vaigusarnaselt kokku, kui temperatuuri vähe tõstame; teda pestakse veega ja kuivatatakse. 1osa soolemest lahustatakse veerannil 6-es osas 92-94% alkoholis; jätumisel tekkinud sade eraldatakse filtreerimisel, filtraat aurutatakse kuivaks, ja jääk lahustatakse 5-es osas külmas alkoholis, filtreeritakse. Saadud lahu vngi De Vrij poolt soovitatud reaktiiv.

Chinini eraldamine sünnit järgmiselt:

1,0 gr. chininrootest saadud alkoloidid lahustatakse 20,0 gr. 92-95% alkoholis, millele 1,55% väärhappe juure on lisatud; lahule lisatakse sooma kõvat alkoholi 30,0 gr. juure /väärhappe ei tohi mitte ülekaalus olla, muidu kasvab herapathiidi lahutus. Saadud lahule lisatakse niidid tilgaviisi De Vrij reaktiivi juure. Kui algul peaks sadestuma pruunikollane sinehoniidiniherapathiit, siis lahu soojendada kuni sade lahustub. Selgers muustunud lahust hõõrutakse klaaspulgakese klaasi külgi, kuni tumepunased chininiherapathiidi ribad tekivad, lahu

jahtumisel sadestab suurem hulk sellest pulbrisarnaselt; reaktiivlisa-
 tarse tilgaviisi nii palju juure, keeni vedelik, mis pääle sadestamist
 värvi oli, hästi kollaseks muutub; värv muutus annab tunnistust,
 et reaktiivi väikeses ülekaalus juure lisatud on. Lõpuks soojendatakse segu
 vee vannil, kõik aeg segades, kuni sade täielikult lahustub. Jahtumisel
 sadestuvad ehiniherapathiidi kristallid, kuna teiste alkohoolide
 joolosulfaadid lahuses jäävad, milleks kaasa mõjub väikene reak-
 tiivi ülekaal.

12-ne tunni seismise järel kaalutakse klaas uhes eralolusega, filtreeritakse
 lahust ära, kaalutakse klaas tühjal ja leitakse lahustjääk
 nende kaks kaalu vahest. Herapathiidi kiibmed loputatakse tagasi
 klaasi ja lisatakse nii palju alkoholi juure, et sade keemisel lahustuks.
 24 tunni pärast kaalutakse uuesti, filtreeritakse ja leitakse uuesti lahustjääk
 kaal, klaasi eraloli kaaludes. ^{3g det} Lahustatakse filtrit külmalts küllastatud
 ehiniherapathiidi lahusega nii kaua, kui läbijooksev vedelik pesuvee
 värv omandab, kaalutakse filtrit märgalt, kuivatatakse soojas ja
 kaalutakse uuesti, et filtrisse ja sademesse (mbunud küllastatud ehini-
 herapathiidi lahus hulk) kindlaks teha. Tähenstatud arv arvatakse maha

onne kaaluteid lahude hulgast; vahesärele arvatakse välja korrigeerimiseks, mis saadud sademe kaalule juure lisatakse; 100 gm. lahuse on 0,125 chininiherapathiiti [16°]. Filtrilt võetud herapathiit kuivatatakse esiteks veevannis, siis väärhappe erikaatoris ja kaalutakse; kaalule lisatakse juure mainitud korrigeerimise / 1osa kuiva herapathiiti = 0,55055 gr. chininiherapathiiti]

Selle meetodi kohta lähemad arvamuselokku. Osa autorid — Koppeschaar⁴⁴⁾, Shimoyama⁴⁵⁾, Hille³⁴⁾ — tõendavad, et see meetod häid tagajärgi annab, kui osatud tingimistest kinnipidada. Kaelbig⁴⁶⁾ soovitalahude korrigeerimiseks jätta, selle asemel soovitalahude iga grammi pesu-vee pealt, mis filtris on imbumis, korrigeerimiseks võtta 0,0009 gr. chinini. Lüttlasi soovitalahude chinini eraldada tartraacolinäol ja pärast vaid chinini herapathiidina. Hille soovitalahude 100,0 gr. lahuse peale korrigeerimiseks võtta 0,157 gr. Christensen⁴⁷⁾ selle vastu arvab, et reaktsiooni käik väga keeruline on: soojas lahuses võivad tekkida kõrgemad chininperjoodsulfaadid, hapet sisaldav alkohol lahuse herapathiiti võideldes kergelt, tekitab külgaravõimevõime happe ja sademe vahel, mis nii hästi happe rohkus kui ka vähesus kahjulikult mõjub. Üldiselt jõuavad tähendatud autorid otsusele, et seda meetodi sääl tarvi-

tada eisa, kus chinini 30% ehk vähem on.

Tärgusel ajal loetakse seda meetodi külg keerulisemaks ja vanas-
tud, mille tarvitamist ainult erilistel olukordadel soovitatakse³¹

Kromaadi meetod.

Kromaadi meetod on samuti üks vanematest chinini eraldamise metoo-
dust. Lahuvuse vahetorrad on Lenzi⁽⁶⁾ andmetel järgmised: chininkromaat
vees 1:2645-15°C juures / E. Schmidt⁽¹⁾ järele külmas vees 1:2400, keevas
1:160; hidrochininkromaat 1:663 / 15°C; cinchonidinkromaat
1:250 / 15°C. See meetod on deVrij poolt chinini eraldamiseks
tarvitusele väetud ja tarvitatakse peamiselt kõi valalkoloidide
määratamiseks harilikus chininsulfaadis.

Määratamisel toimetatakse järgmiselt: 5,0 gr. chininsulfaati lahus-
tatakse 500 ccm. keevas vees, lisatakse väheses keevas vees lahustatud
1,2 gr. K_2CrO_4 juure ja filtreeritakse 24. tunnilise toa temperatuuris
peismise järele. Sade kuivatatakse 100° juures / Lenzi järele vabanemise ta-
sel juhul kristallveest / ja kaalutakse, lisades iga 100 ccm. vee pealt
0,05 gr. juure. Süt $[(C_{10}H_{14}N_2O_2)_2 H_2CrO_4]$ arvatakse¹ puhas chinin^I väljs.

Filtreeritakse kesendatakse natriumhüdrosüüdiga phenolphtaleini abil;
 pääle täielikku jahtumist kogutakse sade, peaaeglikult cinchonin-
 olin, väikeses filtris, kuivatatakse 100° / 115° lenzi järel / juures ja
 kaalutakse kõrvalalkalooidide hulk.

Utoliselt tuleb tähendada, et see eeskriimimeetodeid ei
 kannata. Esiteks jääb siin kuuri 3,5% hidrochinini tähelepanu-
 mata nagu Kerner ja Veeler⁽⁶⁾ leiavad; teiseks ei sadestu chinin-
 maad täielikult; kolmandaks laguneb cinchonidini kromaat 40°
 soojuse juures, kus juures cinchonin sadestub ja cinchonidini bikromaat
 lahuse jääb. Utoliselt on kramaadi meetodiga saadud kõrvalalko-
 loidide kogus õige kõikuv: Lenz⁽⁶⁾ sai maksimum 9,32%, minum 6,77%
 kõrvalalkaloide, vake alaks siin $\frac{1}{3}$ minimaalsagist. Silmaspidades
 nga et kromaatitena kõige rohkem cinchonidini saame, arvab
 Lenz, et siin mõnda parandatud meetodi võimalik on leua.

Hille⁽³⁴⁾ analüüs on tagajärjed selle meetodi järeltäiesti
 valed, kui cinchonidini üle 25% segu on.

Tichirs⁽³⁵⁾ arvab, et seade meetodi ka praktilise proovina tarvitada
 ei saa.

Tartraadi meetod.

Chinini ja cinchonini tartraadid lahuvad nasremalt/vümana lahul 1:1265-10°, kui vastavad chinidini /kerne sool 1:38,8 pääle vees 15° juures, hapu 1:400-10° juures/ ja cinchonini /kerne sool 1:33, hapu sool 1:101-16° juures/ soolad. Keiol omadusi kasutas Moens⁴⁸⁾ chinini ja cinchonidini eraldamiseks chinidini ja cinchonini. J.H. Schmidt⁵⁰⁾ töiendas seda meetodi, ni et ta tarvitamiseks kõllat. Lühidalt kokkuvõttes toimetatakse süü järgmiselt: koordest eraldatud alkoholidid lahustatakse nõrgas ädikahappes, lahu aurutatakse kuivaks, jääx lahustatakse vees nii väisi, et iga 1,5gr-2,0 grammi alkoholidide segu pääle tuleks 30 ccm vett; sooladud lahu lagutakse kontsentreeritud /koondatud/ seigneti soola lahuga, ni et iga grammi alkoholidide kohta kuluks 0,5 grammi tahendatud soola, ja pannakse 24. tunniks seisma, pääle selle, kui klaasplagaga klaari seimu hõeruti.

Saolestuvad chinini ja cinchonidini tartraadid, mis 110° temperatuuris kuivatatud filtrile kogutakse, emalahu/hulgale vastava vee mahuga läbi pestakse, 110° temperatuuris kuivatatakse ja

päiale jahutamist eksikoatoris kaalutakse. Iga cem. lahe
paalt arvatakse chinini sademele 0,000764 gr., cinchonidini
sademele 0,000414 gr. juure.

Chinin eraldatakse cinchonidiniest mitmel teel. Hielbig lahustab
need 20-ne korolises alkoholis, millele 1,6% väävelhapet juure liso-
tus ja sadestab chinini herapathüdi näol. Võib ka polarim-
etriliselt chinini määrata, nagu sode teel Hille.

Uitoliselt tuleb selle meetodi päiale, kui abimeetodi päiale
võimalata: tema abil on võimalik alkoholidele segu chinini
määramiseks ette valmistada ja lihtsustada. Naisuguseks
tarvitatakse teda ka praktiliselt. Näituseks tarvitab teda De Vrij
chininsulfaadi proovimiseks.

Chinin sünnitab väävelhappega kesise sulfaadi, hapu bisulfa-
di ja ülihapu tetrasulfaadi. Need kolm ühendust on aluseks
n. n. sulfaadi-ehk Carlesi, bisulfaadi ja tetrasulfaadi
meetodile. Sarnaseid ühendusi sünnitavad ka teised chinaalko-
loidid; eraldamine põhjeneb süü soolade lahuvuse vahetõrkedel.

Carlesi meetod.

Chiinaalkaloidide lahunuse vaherovrad vees, millele see meetod toetub, on järgmised: chininsulfaat 1:800 / 15°c. juures; Chinidiin 1:100 / 10°c. juures; cinchonin 1:65,5 / 13°c. juures; cinchonidinsulfaat 1:97,5 / 12°c. juures. Süt näemo, et chininsulfaat kergelt hakkemini vees lahub, kui teised chiinaalkaloidide sulfaadid. Seda kasutaski Carles⁴⁹ chinine eraldamiseks. W. Hille, kes terve rea chinini eraldamise meetode läbi proovis, peab seda Carlesi poolt tarvitusele võetud meetodi hästi lütsaks, kergesti läbi viidavaks ja praktiliselt üheks paremaks. Kuna herapathiidi, kromaadi ja tartradi meetodid katse läbiviimiseks mõned päevad aega nõuavad, kulub siin määramiseks õige vähe aega. Hille³⁴ poolt muudetud määramise/õigemini chinini eraldamise käik on järgmine: 0,5 gr. koortest eraldatud alkaloidid lahustatakse 10-12 cem. 10%-lises väävelhappes soojendamisel ja filtreeritakse lahustamata jäänued osast eraldamiseks; sade töötatakse filtril 2 cem. sama kangas väävelhappes läbi, saadud filtraat ühendatakse eelmisega; üldlahu lagutakse ammoniakiga kuumaal ve-

võimul, silmaspidades, et üldmalt mitte üle 40 cem. eitõuseks ja
 nõrk happeline reaktsioon alale jääks; segu lastakse pikkamisi külmaks
 minna kõik aeg segades; siis kogutakse sadestunud sulfaat 100°C.
 juures kuivatatud filtrile, pestakse 20 cem. veega, kuivatatakse 100°C-ni
 kõige rohkem 110°C juures ~~Hille~~ ja kaalutakse pääle eksikaatoris hoidmise
 Carles⁴⁹ ja quareschi pidasivad chininsulfaati ammoniumisulfaadi
 lahus lahustumataks, mille sooritat aga iga 20 cem. vee poolest
 0,0078 chininsulfaati korrektureerimise juure arvata.

Meetodi halvaks küljeks on, et ühes chininsulfaadiga ka oso-
 cinchonidini sadestub, olgugi lahuvuse tingimused soodsad.
 Cinchonidini eraldamiseks tarvitavad mitmed Farmakopead
 Hesse⁵⁰ ja Körneri⁸¹ režiimi, kuid ta eraldu niikergesti külma
 veega hõõrudes. Chininsulfaat korrektur $\frac{648}{746} =$ puhas chinin.

Katse I: väetud alkaloidide segu: chinini 0,2695 gr., cinchonidini 0,1502 gr.,
 chinidini 0,0764 gr., cinchonini 0,0772 gr.; üldine chinine protsent
 segus = 47%, cinchonidini = 26,2%

1/ tähendatud eeskirje järel 110°C juures kuivatatud sade = 0,298 gr.
 chininsulfaati + korrektuur 30 cem. lahupaale = 0,0017, kokku = 0,3047 gr.

vastab = 0,26902 gr. chininile. ehk 99,81%

2/ 180° e. juures kuivatatud saole = 0,306 gr. chininsulfaati + 0,0117/korrek-

tuur 30 cem. lahu pealt/ = ^{0,3177} 0,3097 gr. chininsulfaati, vastab 0,276 gr. chinile.

Keskmiselt: $\frac{0,26902 + 0,276}{2}$ gr. = 0,27251 gr. chinini ehk 102%.

Katse II. Väetud alkaloidide segu: chinüni 0,341 gr., cinchonidini 0,399 gr.,

chinoliini 0,124 gr. ja cinchonüni 0,136 gr.; chinüni 34,1%; cinchonidini

39,9%.

1/ saole /110° e. juures kuivatatud/ = 0,401 gr. + 0,0156 gr. /korrektuur 40 cem. vee pealt/ =
= 0,4166 gr. chininsulfaadile, vastab 0,36187 gr. chininile.

2/ saole /110° e. juures kuivatatud/ = 0,386 gr. + 0,0156 gr. /korrektuur 40 cem. vee
pealt/ = 0,4016 gr. chininsulfaadile, vastab 0,34884 gr. chininile.

Keskmiselt: $\frac{0,36187 + 0,34884}{2}$ gr. = 0,35535 gr. ehk 104,1% chinüni.

Kokkuvõttes näeme, et mõlematel juhustel üldiselt rohkem on leitud.

Võimane asjaolu tuleb sadestunud cinchonidini arvele kirjutada. Teise

katse juures võtsin ettenähtud 0,5 gr. asemel 1,0 gr., muid tingimisi muutma-
ta jättes, mille tõttu ka suurem lõpuresultaat saabus ka võis; ka on teise

katse juures üldine chinüni protsent vähenenud ja cinchonidini

protsent kasvanud.

Siia liitub samal ajal põhjeline kristalliseerimise meetod
 ehk proov chininsulfaadi proovimiseks. Taul-Hesse²¹⁾ poolt toimutati
 siin järgmiselt: 5,0 gr. chininsulfaati lahustati 150 ccm. keeva vees
 mahus, jahtunud emalahu eraldati, sade kristalliseeriti uuesti 120 ccm.
 /130 ccm. Lenzi¹⁶⁾ järel/ keeva vees mahust välja, ja korraldada seda pöördega
 veel kord ehk kaks korda sama veemahuga, üldiselt nii kaua, kui cincho-
 niidini eraldumist enam märgata pole. Mida suurem cinchonidini
 protsent, seda rohkem kordi tuleb kristalliseerida. Esimesed kolm ema-
 lahku aurutati üheskoos nõrga temperatuuril abil kuivaks; jääk lahusta-
 ti umbes 20 ccm. nõrgas väävelhappes, loksutati 16 ccm. aetheriga ammo-
 niakki ülekraalus juure lisades; sade koguti 24 tunni seisumise järel.
 Järgmisel emalahud, mis jääle esimest kolme veel saadi, aurutati sama
 koos peaaegu kuivaks; jääk lahustati 8 ccm. väävelhappes ja loksutati
 2-3 ccm. aetheriga ammoniakki juure lisades; saadud sade itendati eelminega.
 Emalahudest saadud kõrvalolekoidide hulka on võrdlemisei ühtlasi
 /Lenzi katsed¹⁶⁾/, sisaldab peamiselt chinini ja cinchonidini, kuna
 hidrochinini õige vähe on /Lenzi järel: chinini 35-43%, cinchonidini
 55-65%, hidrochinini 1%./; arvatavasti on siin chinini-cinchonidini

Koostkoostumus. Lenzi arvates) mõjul süü hidrochinini sisaldas suu-
gi segaralt tagajärgele pööle; halb on see, et süü palju kordama
peab, et kindel olle einekoniidini täielikus eraldamis chininsulfaad-
olist.

Katse I: sel pool saadud chininsulfaadi sademed ikkandain (1,391 gr.), kavatses
des kristallisatsioon meetodi abil määrata kõrvalalkoholide protsenti; selleri
oli neid aga liiga vähe. Selle asemel tegi Kerner-Welleri punkture proovi: 1,0 gr.
chininsulfaati + 10 cem. H₂O, sagedasti loksutades 62° veerannil, siis 15° juures
vees jahutatud, samuti loksutades ja kaherõõrumis sama temperatuuri juures seisma
pantud; filtreritud 15° juures, võetud 5 cem. lahu keeva prooviklaasi, ammoniaaki
(10% - list) juurelisatud, kulus 5,5 cem. ammoniaaki lahu, mis tunnistab Einekoniidini
sisaldusest kvalitativselt.

Bisulfaadi meetod.

Chininbisulfaat ¹⁾ - C₂₀H₂₄N₂O₂.H₂SO₄ + 7H₂O - kaotab juba 30°c. juures
osa kristallveest, 100°c. juures õhku kristallvesi; lahut 1:32 - 90-99%
alkoholis sinise fluoretsentsiga; muudab väikesest kiirte rõõs värvi pruuniks
andes chinini

Lahuvuse vaherorrad vees on järgmised: ^{1.)} chininbisulfaat 1:11; chinidin-
bisulfaat 1:8,7/10°C.; cinchoninbisulfaat 1:0,46/14°C.; cinchonolibi-sulfaat
- kergesti lahuv.

Nagu siit näha, on chininbisulfaat raskemalt lahuv, kui cinchonini ja cinchonidin-
bisulfaat; vahe chinini ja chinidini bisulfaatide vahel on võrdlemisi väike.
De Vrij, ⁵⁾ Schäfer, ⁵⁾ Hesse ²⁾ koostavad, et seda meetodi sel juhul tarvitada ei
saa, kui Cinchonolini hulka suun on, isegi siis kui rünnak hulk üle 10% tõuseb
ei saa õigeol tagajärgi. Lihtlari märkas Hesse et selle meetodi järel saadetak-
tud cinchonidini, phinini-cinchonidini kaksühendus on $C_{20}H_{21}N_2O_2 \cdot 2C_{19}H_{22}N_2O_2$
mis 64,5% cinchonolini ja 35,5% chinini sisaldab; samasugust mõtet väidab
ka Lenz oma katsete ja kristallograafiliste määruste alul.

De Vrij, Schäfer ja Hesse annavad selle meetodi järel chininsulfaadi
proovimiseks igaks oma eeskirja; Lenz peab Hesse eeskirja paremaks,
kuuld uleraate pärast toon kõik kolm.

De Vrij meetod: 5,0 gr. chininsulfaati kallatakse väikeses kaussikeses
12 cem. normaal-räüvelhappo lahuga üle, tareritakse kõik koos ja
aurutatakse vees vannil, kuni pinna peäle kristalli rühmed (nahk)
terib; lastakse jahtuda, kõik aeg soojades. Saadud kristallipudrule

lisatakse endise kaalu ja valatakse siis väikesesse klaas-
 villaga varustatud lehtrisse; läbitõuev lahu kogutakse täpselt
 gradueeritud tsülindrisse, saadetakse veega, vähehaaval juure lisa-
 des, kuni tsülindrisse 12 cem. lahu kogub; lahule lisatakse natsoon-
 leelist väikeses ülekalaalus juure ja loksutatakse 12 cem. aetheriga hästi
 kinni korgitult. Pöiale 12. tunnilise seisumise eraldub peaaegu kõik cincho-
 nidin koos aetheris ehk leelise lahuse suspendeeritud. Tsülindrist vala-
 takse segu väikesesse klaas-villaga varustatud lehtrisse, postakse vähe-
 se külma veega, kuni läbitõuev pesuvesi leelise reaktsiooni ei anna; saad
 lahustakse alkoholis ehk muus lahuvaines, lastakse kuivaks aurata,
 kuivatatakse harulikul veerannil ja kaalutakse.

Schäferi meetod: esimene osa samuti, kui Dennig meetodil; 12 cem.
 emalahule lisab ta 20 cem. aetherit [e. n. 0,728] ja 3 cem. ammoniakki
 [e. n. 0,96] juure, loksutab ettevaatlikult läbi, tõmbab siis aetheri ette-
 vaatlikult pipeti abil ära, loksutab uuesti 20 cem. aetheriga, tõmbab
 somuti ära, hoides selle eest, et veri ühes ei tuleks; ühendatud aetherilahu
 laseb 8-10 cem. pöiale välja ohkuda ja katab siis klaaskest kinni.
 Päeva parast võib märgata karakterseid, klaasikõlge kleepivaid,

läbipaistvaid cinchonidini kristalle. Mõnikord eraldub südlitaoline chininhidraat - madala temperatuuri juures; sarnasel juhusel soojendatakse nõrgalt ja lisatakse mõni ccm. aetherit juure; chinin lahustatakse külmelt, cinchonidini aga õige aeglaselt. Aetheri lahus kallatakse ära, eraldunud cinchonidini pestakse vähesel hulgal absoluutse aetheriga, keevatakse 100°C. juures ja korraldatakse. Schäfer arvab, et 2%-line cinchonidini lisa ei eraldu selle meetodi järel.

Hesse meetod: 5,0 gr. chininsulfaati lahustatakse soojalt samuti 12 ccm. nõrmasel-värvil happe lahuses, kallatakse alt kinnisele lehtrisse /Lenz¹⁶⁾ soovitatav sellers eriti valmistatud pinnakitsoukaelaga lehtrit/, pestakse mõnetilga veega ja pannakse 2 tunniks jääkappi /Lenz soovitatav soola eriti suurel teha, vastasel korral ei kristalliseerunud chininbisulfaat segu 24 tunni jooksul/; on bisulfaat küllalt kristalliseerunud, avatakse, aratakse lehter, imetakse lahus välja, kristalliid vajutatakse klaaspulgaga kokku ja pestakse 3 ccm. külma veega. Saadud filtraati kokrutatakse 16 ccm absoluutse aetheriga, juure lisades 3 ccm. ommoriokri (e. n. o, 96). Edasi toimetatakse samuti, kui ülpool tähendatud, selle vahelga, et eraldatud kristalle algul veega pestakse, mis aetheriga

nüllaostatud, päiale kuivatamist filtripaberil väga puhta aetheriga pestes. Kuivatatakse 100° juures ja kaalutakse

Nagu kõrgist kolmest eeskirjast näha tuleb siin kaalumisele kõrvalalkaloidide hulka. Sel pool tähendatud arjaoludele (lüh. 62) näib siis see meetod vaid ehinini puhtuse proovimiseks kõlbavat. Lenz⁶⁾ keeris eraldatud kõrvalalkaloidide täpsemalt ja leidis, et need tähendat~~ud~~ kõrvalalkaloidide uuesti bisulfaadiks muuta, siis eralduvad siit omakorda kää kogus ehinini ja vähenes ühtlasi kõrvalalkaloidide hulka (kõrvalalkaloidides peaks peaaegu jätlikult einekordini olema). Saadud resultaadid olgu võrdlusena tähendatud: algul saadud kõrvalalkaloidide hulka 1) 8,98% 2) 8,28% 3) 7,47%, teistkordsel bisulfaadiks muutmisel 1) vaevalt kaalutav, 2) 2,79% (kolmandal korral 0,64%) / 3) 1,11%. Ka leidis ta kristallograafilisel määramisel, et algul saadud kristalle ei saa mitte einekordinis lugeda. Sellepärast soovital ta teistkordset bisulfaadi proovi tarvitada. Niisiis algul saadud sade koos 61-59% einekordinist, 33-35% ehinini ja 6% hüdroaalustest. Nii siis olis ademe koosseis kaunis ühtlane. Kuid kõrvalalkaloidide üldkogus kõrgul tuntavalt. Nii sai Lenz ühest ja samast ehininsulfaadist kõrvalalkaloidide: 10,61%, 8,51%, 7,15% ...

Üldiselt on aga sadestunud chininbisulfaat kõrvalalkaloididat
õige puhas. Tschirsch³¹⁾ arvates ei saa puhtuse poolest oelle metosooliga
haid tagärgi.

Tetrasulfaadi meetod.

Chiinaalkaloidide tetrasulfaatide^{lahuruse} kohta ei leidnud täpsemaid
andmeid; üldiselt on arge teada, et tetrasulfaadid / chinini ja
cinchonini / vastupidises vahenavas on bisulfaatiga lahuruse poolest
nõrgas alkoholis. Chininbisulfaat $-C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$ lahub
alkoholis visalt, tetrasulfaat õige kergesti $/C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2H_2SO_4 + 7H_2O/$;
cinchoninibisulfaat lahub alkoholis kergesti, tetrasulfaat $-C_{19}H_{22}N_2O$
 $\cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$ - õige visalt. Väimast omadust kasutatakse tähendatuid
alkaloidide kvantitatiivseks eraldamiseks. L. Schäfer tarvitas teada
kvantitatiivseks cinchoninimääramiseks chiinaalkaloidide seguist,
kus viimast üle 55% sisaldub.

Selleks valmistab alkaloidide segu oksalaadi meetodi abil ette. Teata-
vasti (vaata lühem) on chinin oksalaat raskesti lahuv; kui nüüd alkaloidi-
de lahust kaliumoksalaadiga lagune, sadestub suurem osa chininist, kuna
cinchonin lahuse jääb; lahust sadestatakse alkaloidid ekstraheritakse

aetheriga, lastakse aetherit ohkuda. Saadud jääk analüüsitakse tetrasulfadi metoodi järel.

Selleks lahustatakse ¹⁶⁾ 1,0 gr. alkoholid 3,0 gr. absoluutset alkoholist 3 gr. 50%-list väärhappet väikeses kauguses, lahustatakse 24. tunniks jääkappi 10°C. ja imetakse siis veega õhupumba abil ülejäänud happe lahuse ära pestakse väheses alkoholiga /absoluutne/ tilga viisi juurelisades. Saadud soola kuivatati õhukäs ja kaaluti. Lenz¹⁶⁾ soovitas teda uuesti vees lahustada, natriumkarbonaadiga (ülekaalus) sadestada, läbipeseda, väärhappe ekstraktis ja edasi 115° temperatuuril juures kuivatada ja kaaluda. Saadud einehomidini puhtust prooviti polarimeetrigal ja muul teel; puhtastein ehomidini võib valemist $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4]$ välja arvata. Schaffer soovitas korrektuuriks saadud kaalule juure lisada 5% võetud alkoholidide üldkaalust. Lenz leidis, et see korrektuur tõelikusele ei vasta; vahetõde on siin palju komplitseeritum; korrektuuri määramises seadis ta oma tähelepanekute põhjal graafilise kõverjoone korra, kus A/abstrahsid leitud einehomidini protsenti, ordinatid lahuse jäänud B/ein ehomidini protsenti näitavad, viimane väljaarvatus sadestunud ein ehomidini kaalust, valem järel $\frac{A \cdot O}{100}$.

Cinehoniidini määramiseks chininsulfaadist toimetatakse
 järgmiselt: 10,0 gr. chininsulfaati lahustatakse 500,0 grammis vees
 ja sadestatakse väheses vees lahutud 2,5 gr. keevse kaaliumoksalaadiga; lastakse
 poole tunni seista 20° juures, sagedasti loksutades. Saole filtreeritakse
 ja pestakse veega läbi (filtraat A); kise oksalaat lahustatakse 600,0
 grammis vees, soojendades, lagutakse uuesti 1,2 gr. kaaliumoksalaadiga ja
 eraldatakse samuti kuivumise (filtraat B). Lihenolatakse mõlemad filtraa-
 did, küllastatakse kaaliumkarbonaadiga lahuse ja ekstraheeritakse abso-
 luutse aetheriga. Aetheri sahu loksutatakse oma korda nõrga väär-
 happega ja sadestatakse /pärast aetheri väljaurutamist/ natrioonleelisega.
 Filtreeritakse, kuivatatakse ja kaalutakse; saole pitustatakse peeneks
 pulbriseks, loksutatakse mõned tunnid 3. osa aetheriga, millele mõned
 tilgad 50%-list alkoholi juure lisatud, imetakse kütte läbi ja pestakse
 võimalikult väheses aetheriga. Jäägiga opereeritakse nagu eespool kirjjel-
 dan.

Meetodi hää külg on, etta cinehoniidini peatäiesti puhtalt
 sadestab. Mõeliselt võib ta ainult cinehoniidini määramiseks,
 kui tähendatud alkoholi mitte alla 0,5 gr. ja alla 55% segu ei ole.

Oksalaadi meetod.

Chiinaalkoloidide lahavuse vähenemad oksalaatsoolade näol on järgmisel: chininoksalaat $/2 C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4 + 6H_2O$ ^{43.} $/T: 1446,64$ veesil 18° , $1:1652$ $/15^\circ C$ ¹ ja $1:898$ $/10^\circ C$. Massejärele; cinchonidinoksalaat $/2 C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_2O_4 + 6H_2O$ ^{45.} $/1:228$ $/15^\circ C$, $1:252$ $/10^\circ C$; chinidinoksalaat $1:151$ $/15^\circ C$ ¹ ja cinchoninoksalaat $1:104$ $/10^\circ C$ ¹.

Siiet näeme, et chininoksalaat kaugelt visam lahuma on kui teiste chiinaalkoloidide oksalaadid. Seda omadusest soovitasid Perret ja Langbeek ^{54.} kvantitatiivseks chinini määramiseks tarvitada, mida jälgides Shimoyama ^{45.} vastava meetodi välja töötas. Schäfer tarvitab teda chinin-sulfaadi puhtuse proovimiseks. Florence soolestab oksaalhappe aetheri lahuga chiinaalkoloidide ülalalkoloidide määramisel chininorostest. Lahemalt on seda meetodi H. Hille ^{34.}, Lenz ^{16.} ja Hebersea ^{55.} vaadelnud.

Elmiste andmete põhjal lahub chininoksalaat 7 korda kergemini cinchonidinoksalaadist, kuid eksperimentaalselt selgus, et lahjendurs vähemalt 140. kordne peal olema, kui tahetakse hvida cinchonidini sadestamast.

Mõeldiselt toimetatasse siin järgmiselt: 0,5 gr. alkoloidide lahus-

tatakse 140. kordses vees hulgas, juure lisades nõrka ädikahapet ja
 vake soovendates; pärast jahtumist kesendatakse lattu täpselt
 natriumleelisega / hapu ei tohi vedelik olla, enam üige nõrgalt leeli-
 ne; saadud lahule lisatakse 18° c. juures küllastatud natriumoksa-
 laadi lahu, iga 0,1 gr. alkohoolide peäle võttes 1ccm. lahu; sagedasti
 loksutades jäetakse lahu üle öö seisma püsiva 18. kraadilise
 temperatuuris juures, ja kaalutakse klaas ühes sisaldusega ära; tem-
 peratuur peal püsiv olema, vastasel korral on tagajärjedis suuri
 rannumisi ooslata; eraldunud sade kogutakse 110° juures kuiva-
 tatusel ja kaalutud filtrile ja pestakse ohupumba abil hästi läbi,
 tarvitades 18° juures küllastatud chininoksaladi lahu; teh-
 nemul filter kaalutakse uuri klaaside vahel, kuivatatakse
 110° juures 3 tundi ja kaalutakse uuesti; kaalude vake näitel
 filtrisse imblunud chininoksaladi lahu hulka, kus 1,0 grammile
 lahust vastab 0,00069 gr. chininoksaladi, mis saadud sademe
 kaalust maha arvatakse; sademe kaalule arvatakse juure korrek-
 tuur, iga grammi emalahu peält 0,00064 chininoksalasti
 1,0 gr. chinin oksalaasti vastab 0,878 gr. puhtale chininile.

Katsed.

Võetud segu: chinin 0,150g; einchonidin 0,150g; einchonin 0,10g;
chinoliin 0,106gr.; chinini sisaldus = 29,64%

I. Lahustatud 70,0gr. vees + vähe äädiks hapet; lahule juure lisatud 1 tilk.
methüülpunast ja kesendatud NOK nõrga lahuga; juure lisatud 5ccm. 18°
juures kollastatud natriumoksalaati; mitu korda segi segatud ja 18° juures
uhers ööks seisma pantud; temperatuuri kõikumine ööjooksul 2,5°; sadestu-
sid teravad nõelataolised chinin oksalaadi kristallid; kogutud 115° juures
kuivatatud ja kaalutud filtrile ($n = 0,541$ gr.); jaestud 18° juures kollasta-
tud chinin oksalaadi (enda valmistatud) lahuga; märju filtri kaal $\frac{1}{2}$, 8525gr.;
110° juures kuivatatud filtri kaal = 0,6525gr.; vake = 4,2 gr.; korrigeeritud = 0,002898.
sade 0,1115gr. - 0,002898g. = 0,108602gr.; emalohu kaal = 72,0gr.; kontsentruur =
= 0,04608gr.; chinin oksalaat = 0,108602g. + 0,04608g. = 0,15468g.; vastab
= 0,13592g. chininile ehk 90,6%.

Saavutatud tagajärg on madal. Põhused: temperatuuri kõikumine kristalli-
seenimisel; võimalik mitte täpselt kesendamine.

Katse II. Võetud sama segu, kui eelmisel korralgi, lahustatud 68,0gr.
vees, veel hoolikamalt methüülpunase abil kesendatud, ja edasi samuti

toimetatud, kuiveldamisel korralpi; süski ei saanud arekojola temperatuuri kõikumist $2,2^{\circ}$ võrra; filtri kaal $0,465$ gr.; marga filtri kaal ühes sademega $5,084$ gr.; kuivatatud filter = $0,583$ gr.; vahe = $4,501$ gr. korrektuur = $0,003105$ gr.; sade = $0,118$ gr. - $0,0031$ gr. = $0,1149$ gr.; lahu kaal = $76,5$ gr.; korrektuur = $0,04896$ gr.; chininoksalaat = $0,1639$ gr.; vastab = $0,1439$ gr. puhtchininile ehk 96% .

Keskmine: $(90,6 + 96)\% : 2 = 93,3\%$.

Schäfer, ⁵²⁾ Lenz ¹⁶⁾ tarvitavad seda meetodi chinini puhtuse proovimiseks, toimetades järgmiselt: $5,0$ gr. chininsulfaati lahustati 145 ccm / 245 ccm. - see arv näib chinini kohta, kus üle 4% einochromiini sisaldub / keevas vees, lisati juure $1,25$ gr. kaliumoksalaati, 5 ccm. vee lahustatud, ja vett kuuni $156,25$ gr. / $256,25$; pandi siis kogu $\frac{1}{2}$ tunniks 20 . kraadilise veevannile, vahetevahel loksutades; filtreeriti sadestunud chininoksalaat; 100 ccm. / $166,6$ ccm. / filtrile lisati 10 tilka offitsinaalset K_2CO_3 lahujuure, soovendati vähe veevannil, lasti 12 tunni seista, filtreeriti teoksinud sade, pesti vähe veega, kuivatadi ja kaaluti. Saadud kaalule lisab Schäfer iga 100 cm. lahu peält $0,04$ gr. einochromiini

korrektuurina juures. Lenz leiab selle arvutuse olevat ja soovitud korrektuuri kas ära jätta, või graafiliselt, nagu tetrasulfaadi juures, määrata. Saab seista Lenz'i järele koos 67-54% erinevustest, 4% hüstrochimist, 29%-42% chimist. Kõvalalkaloidide osad on süüväiksem, kui teiste metoodide juures: Lehäfer ja De Vrij-teenolavad isegi, et see meetod alt 10%-lise erinevustest isalohuse lig madalad tagajärjed annab, kuid üldiselt on tagajärjed siiski ühtlased. Tõehise ei soovita seda meetodi puhtuse proovimiseks.

Aetheri proov.

Chimini eraldamine teistest chünaalkaloididest lihtsalt aetheriga läbi loksutades on üks varematest meetodidest, mida juba Lehmiolt² tarvitab. See seisab selles: umbes 0,5 gr. alkaloidide segu loksutatakse korduralt 20-cm aetheriga mõne tunni jooksul, aetheri lootsed filtreeritakse kaanikesse ja pestakse filtervahele aetheriga läbi; aetherit lastakse õhku läbi, kuivatatakse keemisest 100° juures ja kaalutakse. Kaalu juures arvutatakse

chinini hulka.

Muudugi teada ei saa saannud eraldamine keidorgitapne olla, sest atheris lahuvad ka teised chiinaalkaloidid, olgugi võrreldemisi vähemal määral, kui chinin. Nii Lenz, Shimoyama kui ka Hille väidavad, et seda meetodi chinini kvantitatiivseks eraldamiseks tarvitada ei saa, kuna süü juure veel asjõle seltsis, et alkaloidide segus teistsuguseid tagajärgi saadakse, kui puhtate alkaloididega. Teda võiks aga tarvitada selimeetodina, kui küsimus on chiinaalkaloidide segu ettevalmistus chinini määramiseks teiste meetodide, nagu Herapathidi ja oksalaadi meetodide, järel. Siin tuleks siis eksperimentaalid chinini mõne teie meetodi järel määrata, jäädigist aga, kuhu ka osa chinini jääb, tuleb chinin kas otsekoheselt ehk saaduselt, kõvalalkaloidide eraldades (Tetra-sulfaadi meetod), määrata ja selmiziga võrrelda.

See meetod võib olla, kui on rutuliselt tarvis chinini umbraudselt määrata.

Toon siin Hille³⁴ poolt kokkuseadud chiinaalkaloidide aetheris

Lahuvuse tabeli, võrreldes E. Schmidt'i osulmetega.

Äther	z.k. 0,718 - 17°c.	+4% alkoh. ^{15°c.} z.k. 0,726	veega küllastat.	z.k. 0,730 - 10°c.	z.k. 0,720
Chinin	1:46,5	1:10	1:19,8	-hülgemat 1:1	1:25
Chinidin	1:58,8	1:40	1:69,4	1:20 - 20°c.	
Cinchonidin	1:35 1/2	1:68	1:22 2		1:188 - 20°c.
Cinchonin	1:656	1:743	1:741	1:371 - 20°c.	

W. Hille andmed

E. Schmidt'i operaamat.

Chinini eraldamine ätheriga, mis on küllastatud teiste chiniaalcoholiõlidega.

Seda meetodi võib parandatud ehk muudetud ätheri prooviks pidada. Teatavasti lahuvad ained lahuvainetes nii üldela-parti-
aalse /osalise/ lahuvuse seaduse järelle, umbes nagu gaasid parti-
aalse /osalise/ seaduse järelle lahuvad. Teiste sõnadega: iga aine lahub
Aeotavas lahuvaines oma ette, selle põiale reaktamata, kas lahuvaine
mõne teise aine suhtes juba küllastatud on, või mitte. Selle nähtuse
põiale ongi chitatud käesolev meetod, millele aluse panis H. Schmidt

ja ünnipõlzetelt valja töötas W. Hille⁵⁷⁾. Kui aether on küllastatud teiste chiniaalalkoholidega, siis lahustab ta järgelikest veel ainult chinini, kui temaga mõjuda chiniaalalkoholide segu peale. Aetheri küllastamiseks kõrvalalkoholidega võetakse chinidiini 2,44 gr., cinchonidiini 1,45 gr., cinchonüini 0,14 gr.; segule lisatakse 36,0 gr. absoluutset aetheri ja 40 gr. absoluutset alkoholi juure ja lastakse 2 päeva, sagedasti loksutades; selge lahus valatakse teise klaasi ja tarvitatakse reaktiivina.

Määramiseks võetakse 0,5 gr. alkoloidide segu, lisatakse 50 ccm. reaktiivi juure, loksutatakse sagedasti ühe tunni jooksul ja pannakse 12 tunniks seisma pasiva temperatuuril juures /kelolil/. Siis määratakse lahuse temperatuur, võetakse 25 ccm lahust ja lastakse kaalutud kaussis aetheril õhkuda. Jään kuivatatakse 125°-135° C. juures ja kaalutakse, saadud kaalust arvatakse maha 25 ccm. lahuse sisaldus kõrvalalkoloididele; vake näitab chinini hulka 25 ccm. lahuseis; et tervet chinini hulka saada, kasvatakse soorolu vake kahega /50 ccm. lahuseis ja oks/.

Lahus sisaldavate kõrvalalkoloidide hulga juures on W. Hille⁵⁷⁾.

järgmise tabeli kokku seadnud jarvad kehvad 25 ccm. atherilahu kohta/:

Temperatuur.	Korvalalkoloidid.	Temper.	K-alkoloidid.	Temper	K.alkol.
20°	0,4477 gr.	15,5°	0,4007 gr.	11°	0,3562 gr.
19,5°	0,4424 -	15°	0,3957 -	10,5°	0,3515 -
19°	0,4372 -	14,5°	0,3907 -	10°	0,3467 -
18,5°	0,4319 -	14°	0,3857 -	9,5°	0,3420 -
18°	0,4267 -	13,5°	0,3807 -	9°	0,3372 -
17,5°	0,4214 -	13°	0,3757 -	8,5°	0,3326 -
17°	0,4162 -	12,5°	0,3707 -	8°	0,3277 -
16,5°	0,4109 -	12°	0,3657 -		
16,°	0,4057 -	11,5°	0,3610 -		

H. Hölle arvates on ehinini kaal siis natuke suur, kui segus palju
 Ehiniidiini on, selle vastu aga cinchonidiini ja cinchonini liig vähe,
 et kui väikesed täiesti puuduvad; siis eitouse viga üle mõninga
 protsendi. Ta tarvitab seda meetodit ka ehinini määramisel
 chiinaekstraktidest ja timktseidest.

Katsed.

Võetud segu: ehiniini 0,500 gr.; ehiniidiini 0,100 gr.; einehoniidiin 0,205 gr.; einehoniini 0,210 gr.; ehiniini üldse 49,53%.

Katse I: tahendatud segu^{lisa} koospool tahendatud reaktiivi /äethest, kõrvalalkoholidega küllastatud, mille valmistamiseks, mille eeskirjast kinni pidasin / 50 cem. juures, konsutasin vahete vahel ühe tunni jooksul ja panin siis seisma 15° C. juures; 14 tunni pärast võtsin 25 cm³ / segu oli jaotuslehtis seismas / lahu ja aurutasin 50-60° juures veevannil kuivaks; jäägi kuivatasin 128-130° juures.

Andmed: kaunistuse taara: 27,2082 gr.; ühes sadomega 27,9023 gr.; saad = 0,6941 gr.; ehiniini 0,6941 gr. - 0,4477 gr. = 0,2464 gr.; üldse 0,2464 gr. x 2 = 0,4928 gr. ehiniini 98,56%. Vahetemperatuur = 20° C.

Katse II: võtsin ülejäänud lahust 10 cem. ja toimetasin samuti, rai enne.

Andmed: kaunistuse taara = 5,725 gr.; ühes sadomega 6,408 gr.; saad = 0,683 gr.; ehiniini 0,393 gr. - 0,17108 gr. (vägaaevatud: tabeli järelle 20° juures 10 cem. pääle) = 0,10302 gr.; üldse 0,10302 gr. x 5 = 0,51510 gr. = 103%.

Keskmiselt: 100,78% ehiniini.

Võetud segu: ehiniini 0,425 gr.; ehiniidiin 0,263 gr.; einehoniidiini 0,162 gr.; einehoniini 0,152 gr. Ehiniini 42,41%.

Sequ jaotasin kaheks, kumbki osa 0,5 gr. Katse III andmed käivad 10 cem. kohta 20°.

Katse III. Andmed: kausikese taara = 5,225 gr.; ühes oademeaga 5,490 gr.;

Sade = 0,265 gr.; ehiniini 0,265 gr. - 0,17908 gr. = 0,08592 gr.; ütlase 0,08592 gr. x

5 = 0,42960 gr. ehk 100,94%.

10 cem. on võetud sellapäraselt, et 25 cem. aetkei talu aurutamisel tekkinis süüdi-
sarnane sade, mis kuivas õige pikkamisi ja lõpuks pruuniseks muutus laugumises.

Katse IV. Andmed 25 cem. talu kohta 20° juures: kausikese taara 5,217 gr.;

ühes oademeaga = 5,8817 gr.; sade = 0,6647 gr.; ehiniini 0,6647 gr. - 0,4477 gr. =

= 0,217 gr.; ütlase 0,217 gr. x 2 = 0,437 gr. ehk 102,12%.

Keskmine = 101,53% ehiniini

üldiselt võib tagajärgi rahuldavaks lugeda.

Polarimeetriline meetod.

Üldiselt on kõik chiinaalkoloidid optiliselt aktiivsed
ained, kus juures chinin ja cinehoniin polariseeritud kiire
pahemale, ehiniidiin ja cinehoniin paremale poole pööravad.
Juba sarnane vastupidisus võiks olla teatavaks eraldamise
aluses, kuid need peavad täpsed andmed olema tähelestatud

alkaloidide pöördemurkude üle, ühtlaripeosid pöördle mur-
 gad võimalikult pisirad olema. Pöördemurkude kohta saame
 lennalt järgmistel andmed: lahuvine losa 97% alkoholi + 2 osa
 kloroformi; chinin ($16,8-17,4^{\circ}\text{C}/(\alpha)_9 = -164,4^{\circ}$, cinchonidin
 ($17,2-18,4^{\circ}\text{C}/(\alpha)_9 = -107,9^{\circ}$; chinidin ($17^{\circ}\text{C}/(\alpha)_8 = 274,7^{\circ}$, cincho-
 nin ($19,8^{\circ}\text{C}/(\alpha)_8 = 238^{\circ}33' - 239^{\circ}24'$. Hesse⁵⁸ järele: cinchonidin =
 = $-106,89^{\circ}$ /alkoholis/ ja $-177,47^{\circ}$ /soolahappes/; chinidin = $+261,77^{\circ}$
 /alkoholis/ ja $+329,94^{\circ}$ /soolahappes/; cinchonin $+226,13^{\circ}$ /alkoholis/ ja
 $+259,12^{\circ}$ /soolahappes/. 2. Schmitt'il leiame ainult chinini
 kohta / = $-158,2^{\circ}$ - 99% alkoholis 15°C . juures/ üle andmed kuna teiste
 chiniaalalkaloidide kohta andmed puuduvad.

Nagu neist andmetest näha, pole määratliku tagajärjed sugugi
 ühtlased; need olenevad ühelt poolt temperatuurist, samuti ka
 lahuvainetest, nagu see Hesse andmetes eriti silmatorkab. Siis on
 kõikumuse põhjuseks ka kristallvee sisaldus, eriti chininsulfaadi
 juures, kus see 8 molekulist 2-ri kõigub. Tähtsatuol asjaolud
 teevad analüüsi raskem. Siiski on natseid sel alal õige palju
 tehtud; autoritest võiks nimetada Ouolemans'i ja Hesse't. Viimane

analüüsis eriti ehinaalkoloidide segusid.

Selleks valmistatakse alkohole lahus, harilikult 2:100 pääle
 ehk $e = 2/e$ -concentration), kas alkoholis ehk soolahappes, ja
 määratakse otsekoheselt roovatlemisel selle ^{lahus} pöördel nurga α , millest
 siis valemi järel $(\alpha)D = \frac{\alpha \cdot 100}{e \cdot e}$ ehk $(\alpha)A = \frac{\alpha \cdot 100}{e \cdot p \cdot d}$ (Lehek. 20, 21) alko-
 loidide pöördel nurk $-(\alpha)$ - välja arvati. Võtame valemi $(\alpha) = \frac{100 \cdot \alpha}{e \cdot e}$,
 kus (α) tähendab mingi alkoholidide segu pöördel nurka, mis seisab
 koos kahest alkoholidist; üht alkoholi, ütleme, on $x\%$ pöördel nurga-
 ga $(\alpha)x$; teisest alkoholidest $(100-x)\%$ pöördel nurgaga $(\alpha)y$. Siis
 seatakse: $x(\alpha)x + (100-x)(\alpha)y = 100(\alpha)$, kust siis $x = 100 \frac{(\alpha) - (\alpha)y}{(\alpha)x - (\alpha)y}$.

Arvudes: määratakse cinchonidini hulka chininsulfaadis 15° juures
 soolahappe lahus 2:100 pääle, toimetas Hesse järgmiselt: vette chininsulfaa-
 di eripöördel nurk antud tingimistel $\alpha = -40,309^\circ$, cinchonidini $\beta =$
 $= -26,598^\circ$, γ = proovitava chininsulfadi pöördel nurk; cincho-
 nidi hulka $y = \frac{\alpha - \gamma}{\alpha - \beta} = \frac{-40,309 - \gamma}{-13,711}$; chinini hulka $x = \frac{\gamma - \alpha}{\alpha - \beta} =$
 $= \frac{\gamma + 40,309}{-13,711}$.

Kuid üldiselt ei lähe aga määramine segudes sugugi nii sile-
 olalt, kui vähemalt 3 ehinaalkoloidi segu on. Siin tuleb segu

proörolenurk vähemalt kaheks lahuvaines kindlaks määrata.

Hesse sai süü, nagu juba tähendasin, järgmised arvud: alkoholis, einekoniidini $-106,89^{\circ}$, chinidiini $+261,77^{\circ}$ ja einekoniini $+226,13^{\circ}$; soolahappes, einekoniidini $-147,47^{\circ}$, chinidiini $+329,94^{\circ}$ ja einekoniini $+226,13^{\circ}$; segu proörolenurk alkoholis $+69,5^{\circ}$, soolahappes $+64,09^{\circ}$.

Kui einekoniidini = $x\%$, chinidiini = $y\%$ ja einekoniini = $z\%$, saame

$$x(-106,89) + y(261,77) + z \cdot 226,13 = 100 \cdot 69,5 \text{ ehk } -147x + 329,94y + 226,13z = 100 \cdot 64,09;$$

lahendades saame einekoniidini 57,5, chinidiini 42,9 ja einekoniini 5,6; võetud einekoniidini 51,3, chinidiini 38,3 ja einekoniini 10,4.

Lenzi¹⁶⁾ arvates tuleb saanane kõikumine kõige paalt väheses + tähelepanekust; nimelt annab iga ~~ist~~ valesti nähtud minut nurga välgearvamisel üle poole brandi kõvalekaldumist $+10,2 \text{ gr. Alkoholi sisaldusel}$ niidist kolbarad optilise analüüsi omdmed keenukse analüüsi kontrolliks, nagu neid lenz tarvitabki. Tsehriseh³¹⁾ tuleb + puhkuse provorina teada, küllalt hästi tarvitada ei saa, kuna ta eespool tähendatud kõikumise põhjuste peäle tähelepanu juhib.

Hille määrab tema abil einekoniini ja chinidiini tarraatidena ^(Khn. 56).

58.
 H. Hille koostas chiinaalkaloidide prookaliiumiga eraldada, kuid eisaaned nahuldavuseid tagajärgi. Saadeti ebaõnnestao ka eraldamine benzotriisulfohappse sooladelega.

Nitroprussidi sooladelega tehtud katsed ei samuti sooritatud tagajärge; autori arvates võib olla siin olnud sis, kui chinini üle 90% segu on.

Ullis puutab chinini eraldamiseks chininipräparaatidest, siis annab siin arusaadavalt metoodile rohkus tunda, mis põhjendavad komponendi ole lohkumisevat füüsilis-keemilistel omadustel. Ühtlast metoodi ei ole ka siin olemas. Üldiselt võib tarvitada püürite ja jollide analüüsist n. n. lubja metoodi: präparaadile lisatakse niisket kustutamata liija vahu veega juure, segatakse hästi segi ja ekstraheritakse aetheriga soxhlet'i aparatis.

Chiinaekstraktidest ja tinktuuridest määratakse harilikult alkoholiide üldsumma kindlaks, mis umbes samal teel sünnib, kui määramine chiinakoortest. Mõeldugi teada võib saada alkoholiide

segust chinini eraldata cespool kirjeldatus meetodide abil.

Kokkuvõte.

Chinini määramise ja eraldamise meetodide vaatlusel võib olla kaks shti: puhtteaduslike ja praktilise. Nende kahe vaatluspunkti vahel ei saa aga igakord kindlat piirjoont tõmmata: lõppude lõpus võib iga puht-teaduslike saavutus muutuda praktiliseks käsitlemis-abinõuks. Nii võivad määramise ja eraldamise meetodid meile hulka materjali anda chinini teaduslikuks tundmaõppimiseks, uhtlari lüües aga praktilise tee tema kvantitatiivseks eraldamiseks.

Vaatluse kokkuvõtet jagam sarnuti kaheks: chinini kvantitatiivsed määramised, 2) kvantitatiivsed eraldamise meetodid.

I. Kvantitatiivsed määramise meetodid.

1) Kesendamiseks tarvisminera happes hulga määramise meetod (titseerimine) on utoliselt õige üksikarvuliselt läbitöötatud. Täendused võiksid siin oimult määramise tehnilist külge puutuda, paremat

87
x/10
✓/aremaks indikaatoriks osutat metüül-punane

indikaatorit soovitades ja üksikuid juhustel soovsät lahuanet
valides. Määramine sünnit harilikult kauaselt, keid võiks ka
otsekohes⁵⁹ hiteemist tarvitada, nagu A. Eberhard⁵⁹ arreb. V.

2/ Joolomeetiline meetod annab üldiselt ka häid tagajärgi,
keid on võrreldes eelmisega keerulisem ja nõuab rohkem
praktilist vilumust

3/ Mootanalüütiline sadestamise meetod on üldiselt vähe läbi
töötatud. Sünnisormaid tagajärgi annab seni vaid ehiniklori-
diidi määramine Blvove järele.

4/ Samuti üldiselt vähe läbitöötatud on ka kaalanalüüs.
Sünn on üldiselt palju sadestamise reaktiive, keid üksikasjalisemalt
on need ainult üksikuid juhustel läbi vaadatud. Võiks nimetada
tsütroon- ja pikriin happega sadestamist.

II. Quantitatiivsed eraldamise meetodid.

Need jagunevad üldiselt ehinini eraldamise meetodideks ja
ehinini puhtuse proovimise meetodideks, keid nende vahel on tea-
tavaid üleminekuid: suuremat osa neist võib tarvitada nii
ühes kui teises otstarbens.

Esimeste hulka kuuluvad: herapathiidi, tartraadi, Carlesi, tetrasulfaadi, oksalaadi, polarimeetiline metood ja eraldamine aetheriga, mis kõrvalalkooliidega küllestatud.

Teiste hulka kuuluvad: kromaadi, bisulfaadi, osalt tetrasulfaadi, oksalaadi ja polarimeetiline metood.

Kõige lihtsamad ja praktiliselt küllalt täpsed on Carlesi sulfaadi metood ja Hille'it soovitatud eraldamine aetheriga, mis kõrvalalkooliidega küllestatud.

Herapathiidi metood on vananenud ja liiga keeruline; ta võimaldab fäpserid tagajärgi ainult juhul, kus ehiniini üle 30% segu on.

Oksalaadi metood nõuab pünlõuku temperatuuri püsivust, annab rakuldavatel tagajärgi siis, kui ehiniini üle 20% segu on.

Tetrasulfaadi metood kõlbab ofukohusena ainehinnini määramiseks segudest, kus ruumast üle 55% sisaldub, kus teada siis kindlaks ehiniini määramiseks saab tarvitada ühes tartraadi metoodiga, kuna viimane alkohole kahte osasse jagab: feinchonidini-ehiniini ja ehiniidini-ainehonini.

Samarugust abimetoodi osa, nagu tartraadi metoodki,

mängid ka n.n. aetheri provv. määramine

Polarimeetriline meetod ei võimalda seni täpseid tagajärgi, kõlbava eriliste juhustel kontrollseisundis

Katsete kokkuvõte.

I. Määramise meetodid.

Meetod	Klappi titreerimine /lhn. 28/		Elvove meetod /lhn. 30/
	ind. kääritusühik	ind. metüül-puuvõ	
Chinin	94,6%	99%	96%

II. Eraldamise meetodid.

Meetodid.	Carlesi /lhn. 59/	Okslaadi /lhn. 74, 75/	aether, millastatud kõrvalalkoholidega /lhn. 78, 79/
Chinin.	103% /Vaata lhn. 61/	93,3%	100,78% - 102,12%

II. Alkaloide üldsumma määramine

chiinakoor test / part. chinæ succi rubra/

Metood	Fromme metood (lkm. 44, 45, 46)	Pharmespea germ. 141 (lkm 46)
Alkalooidid.	5,42%	4,8%

Nii osuturs paremama Fromme metood võies oleval juhusel.

Lisjandus

N. N.	Minn	Leheritg.	Nimetus töö, ajakiri	Selle	Leheritg
1/	4		Lehrbuch d. Pharm. Chemie. II, 2. 1923 / Schneidhoff 1895		
12.	5		— " —	— " —	1896
13.	7		— " —	— " —	1908
14.	8-12		— " —	— " —	1896-1908
15.	37		— " —	— " —	1936
16.	43		— " —	— " —	1903
17.	53		— " —	— " —	1907
18.	69		— " —	— " —	1918
2/	73		— " —	— " —	23imesed väljand. 1537-62-65-71.
3.	15		Ztschr. f. anal. Chemie	³⁹ /1903, 16/	201
4.	15, 26.		— " — f. angen. — " —	1903, 16	444ff.
5.	16, 27.		Apothek. Ztg.	22, 1907	748
6.	16.		Compt. rend.	129, 1899	110.
7.	17.		Chemiker Ztg.	1890	1346
8.	17, 49.		Journ. f. prakt. Chemie	14, 1876	241, 230.
9.	17.		Americ. Journ. of. Pharm.	6, 1863	

N.N.	Mimlex.	Nimmeter / tös, ajakiri	Salle lehenülg
10.	17.	Pharm. Ztsch. f. Russl. 1872. II.	
11.	17.	Chemischer Ztg.	32, 1908 1149 ff.
12.	18, 29.	Journ. Americ. Chem. Soc.	32, 1908 132.
13.	19.	Compt. rend.	128 742.
14.	19.	Ztschr. f. anal. Chemie	46, 1907 565.
15.	21.	Liebigs Annalen.	182. 146, 152
16.	22, 24, 53, 54.	Ztsch. f. analyt. Chemie	27, 1888 449; 112; 116.
	54, 60, 62	— " —	— " — 576; 611; 594 - 611..
	67, 69.	— " —	— " — 532-5; 584-94.
	80, 82.	— " —	— " — 561, 66; 70; 555.
17.	22.	Die optische Drehungsverm. org. Subst. - Braunschweig.	
18.	23.	Ztschr. f. anal. Chemie	44, 1905 96
19.	23	— " — " —	38, 1899 291
20.	23, 31.	Pharm. Zentralhalle	53, 1912. 643, 680, 705
21.	25, 62.	Ztsch. f. anal. Chemie	26, 1887. 656.
	60, 66	— " —	— " — 658
22.	26.	Archiv. d. Pharm.	253, 1915 117

N.N.	Minuleksikülg.	Nimetus / töö, ajakiri		Selle lehekülg.
23.	27.	Pharm. Zentralhalle	62, 1921. N:9.	463
24.	27.	Ber. d. d. pharm. ges.	20, 1910	317
25.	31.	Ztschr. f. anal. Chemie	43, 1904	625
26.	31.	Pharm. Zentralhalle	1869	131, 145.
27.	31, 41.	Apotheker. Ztg.	30. 1915.	254.
28.	32.	Ztschr. f. anal. Chemie	49. —	788
29.	32.	The analyst.	36, 1911	396.
30.	33.	Chemiker Ztg.	1909. I. 47.	297
31.	34, 54, 66, 82.	Handbuch. d. Pharmakogn. B. III. Lief. 9/10		540.
32.	34.	Pharm. Zentralhalle	1910.	641.
33.	35.	Psycholog. хуучно-дээр, нр. Мегер / гон / 1903.		150.
34.	39, 41, 52, 54, 57, 69, 74.	Archiv d. Pharm.	241. 1903	54, 59 ff.
35.	40.	Pharm. Zentralhalle	1906. 29.	455. 49.
36.	41, 69.	Pharm. — " —	1907.	405
37.	42.	— " — " —	1910.	772.
38.	43	— " — " —	1923. N:5	
39.	43.	Archiv. d. Pharm. I 2 53, 1915; II. 258, 1920		I. 313. II. 85

N.N.	Minuten.	Titel	Jahr	Selle
		Töo nimetus (ajakiri)		Selle lehekülj
40.	43.	Dyoptleker Ktg.	33. 1918	463.
41.	43.	— " —	I 34. 1919, II 59. 1919.	I. 134. II. 919.
42.	46.	Pharm. Ktg.	1898	683.
43.	46.	Ktsehr. f. anal. chemie	I 20/1881/, II 21/1882/.	I. 147. II. 297.
44.	52.	— " —	24/1883/	363.
45.	52, 69	Archiv. d. Pharm.	223. 1885.	81. 209.
46.	52.	Pharm. Ktsehr. f. Russl.	1880.	451 ff.
47.	52.	Ztseh. f. anal. chemie.	20. 1881.	297.
48.	55.	Pharm. jahresberichte.	1875.	99.
49.	57, 58	Ztseh. f. anal. chemie	9. 497. /lehekülj/	
50.	58.	— " —	20. 1881	150.
51.	62.	— " —	26. 1887.	656.
52.	62, 72.	Arch. d. Pharm.	I. 224. 1886. II. 225. 1887.	I. 844. II. 64.
53.	69.	Ztseh. f. anal. chemie	13 -	328
54.	69.	Arch. d. Pharm.	274. 1876	181.
55.	69.	Dissertation.	Bern. 1916.	
56.	75.	Ztseh. f. analyt. chemie	32. 1893.	260.

- | | | | | |
|-----|---------|-------------------------|------------|-----------|
| 57. | 76, 83. | Ztschr. f. anal. Chemis | 46. 1907 | 467, 468. |
| 58. | 80. | Liebig's Ann. | 205. 1880. | 217. |
| 59. | 85. | Apotheker. Ztg. | 35. 1920 | 318 |
| 60. | 55. | Archiv. ol. Pharm. | 210 | 418 |

Sisu.

- "Üldised märkused / Sissejuhatuses/, - Alkolooidid. Chiina-alkolooidid. Chinin; selle saamine; tähtsamad derivaadid. 1 Ohk.
- Üldised alkolooidide määramise meetodid. - Kesendamises tarvis mineva happe hulga titreerimine. Jodomeetria. Mootanalüütiline sadestamine. Kaal-analüüs, Polarimeetria, Kolorimeetria ja refraktomeetria. 12 Ohk.
- Chinini määramise meetodid. - Jaotus. 22 Ohk.
- I. Chinini kvantitatiivsed määramise meetodid: kesendamises tarvis mineva happe hulga titreerimine; jodomeetria; mootanalüütiline sadestamine; kaal-analüüs; refraktomeetria ja kolorimeetria. 25 Ohk.
- II. Chinini kvantitatiivsed eraldamise meetodid: sissejuhatus; chiinaalkolooidide eraldamine chiinakoortest; hexapalkhüdi meetod; kromkaardi meetod; tartraadi meetod; Coules'i meetod; bisulfaadi meetod, tetrasulfaadi meetod; orsolaadi meetod; aetheri proov; eraldamine aetheriga, kõvalalkolooididest küllastatud; polarimeetria. Järelmärkused. 34 Ohk.
- Kokkuvõte. - Kirjanduse katsed. 84 Ohk
- Kirjandus. 89 Ohk.

366 553

l Auhinnatöö

Kook, Oskar.

Ghinini määramise
metoodide võrdlev...

1923