Von einer fünften Probe mit 83,20 % in Alkohol löslicher organischer Substanz und 1,95 % Asche in der Trockensubstanz nimmt der Verfasser an, sie sei in offenen Diffuseuren hergestellt, das Verdrängen des Wassers aus den Gefäßen jedoch sei unter Druck geschehen.

Eine Verfälschung von Gelbholzextract durch Quercitronrindenextract kann durch Ausfärbungen nachgewiesen werden.

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrats und deren Verwerthung in pharmaceutischer Richtung hat Richard Mauch¹⁾ eine sehr umfassende und interessante Arbeit veröffentlicht.

Nachdem schon früher durch mehrere Forscher beobachtet worden war, dass beim Mischen von Chloralhydrat mit gewissen festen Körpern Verflüssigungserscheinungen eintreten, untersuchte Ed. Schär²⁾ das flüssige Reactionsproduct von Chloralhydrat und Chloralalkoholat mit Phenolen und Stearoptenen. Weiterhin machte F. A. Flückiger³⁾ die bemerkenswerthe Beobachtung, dass eine 50 bis 60 procentige Chloralhydratlösung eine sehr starke Quellung und auch Lösung von Stärkekörnern bewirkt.

Auf Veranlassung von Ed. Schär⁴⁾ hat nun der Verfasser das Lösungsvermögen der concentrirten wässerigen Chloralhydratlösung (und vergleichsweise auch der alkoholischen Chloralalkoholatlösung) organischen und anorganischen Körpern gegenüber in systematischer Weise mit Rücksicht darauf studirt, ob sich die hierbei erhaltenen Resultate in der pharmaceutisch-chemischen Analyse verwerthen lassen würden. Ferner wurde versucht festzustellen, in wiefern zwischen dem Lösungsvermögen des Chloralhydrats und der verflüssigenden Wirkung desselben ein Zusammenhang besteht; zuletzt wurden die Stärke-Chloralhydratlösungen näher untersucht.

Was zunächst die Concentration der Chloralhydratlösungen anlangt, so hat der Verfasser eine möglichst concentrirte, wässrige Lösung, mit

¹⁾ Inaugural-Dissertation Strassburg 1898.

²⁾ Archiv d. Pharmacie **233**, I, 5.

³⁾ Archiv d. Pharmacie **196**, 22 (1871).

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift **38**, 469.

einem Gehalt von 80 % Chloralhydrat, zu seinen Versuchen benutzt; daneben fanden aber auch Lösungen mit 70, 60, 50, 40, 30 und 20 % Chloralhydrat Verwendung. Die zu diesem Zwecke ausgeführten Löslichkeits-Bestimmungen ergaben, dass ein Theil Wasser bei 17,5° 4,74 Theile Chloralhydrat auflöst, wobei sich im Anfang eine Temperaturerniedrigung von durchschnittlich 11° einstellt. Die Bestimmung der Löslichkeit des Chloralhydrats und Chloralalkoholats wurde in folgender Weise ausgeführt: Eine grössere als die voraussichtlich in Lösung gehende Menge des fein gepulverten und mehrere Monate über Chlorcalcium aufbewahrten Chloralhydrats wurde in einem gut schliessenden Glasstöpselgefässe mit dem Lösungsmittel übergossen, so dass das Gefäss nur bis zu etwa $\frac{2}{3}$ gefüllt war. Dasselbe wurde hierauf in einen auf 17,5° eingestellten Wasserthermostaten gebracht und vier Stunden lang unter sehr häufigem Umschütteln darin gelassen. Hierauf wurde, je nachdem mehr oder weniger in Lösung gegangen war, eine kleinere oder grössere Probe abfiltrirt, gewogen und mit Wasser verdünnt. Durch Zusatz von überschüssiger Normal-Kalilauge wurde sodann das gelöste Chloralhydrat in Chloroform und Ameisensäure zerlegt und schliesslich das überschüssige Kali mit Zehntel-Normal-Schwefelsäure zurücktitrirt.

Die Lösungen des Chloralalkoholats wurden in denselben Verhältnissen hergestellt wie die wässrige Lösung des Chloralhydrats; als Lösungsmittel diente reinster absoluter Alkohol von 99,5 Volumprocenten, in welchem sich das Präparat reichlich löst (1 Theil absoluter Alkohol löst bei 17,5° 4,4 Theile Chloralalkoholat).

Bei dem grossen Interesse, welches die Alkaloide sowohl in pharmaceutischer als auch in toxikologischer Hinsicht bieten, war es von Wichtigkeit die Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloide in der 80 procentigen Chloralhydratlösung mit denen in den anderen Lösungsmitteln für diese Körper, wie Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform zu vergleichen. Die nach dieser Richtung angestellten Versuche ergaben, dass die concentrirte Chloralhydratlösung (80 %) relativ sehr grosse Mengen sämtlicher Alkaloide leicht auflöst. Die Löslichkeit der wichtigsten Pflanzenbasen in wässriger Chloralhydratlösung (80 %) wurde in folgender Weise bestimmt:

Nachdem durch Vorversuche festgestellt worden war, wie viel etwa in Lösung gehen werde, wurde ein gewogener Ueberschuss des fein gepulverten und vollständig trockenen Alkaloids (etwa 2 bis 3 g) mit 5 bis 10 g der gewogenen Chloralhydratlösung übergossen und 4 Stunden

lang bei einer mittleren Temperatur von $17,5^{\circ}$ unter häufigen Umschütteln damit in Berührung gelassen. Sodann wurde das Ganze auf ein kleines, bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und, nachdem der grösste Theil der Lösung abgelaufen war, der Rest mit Hülfe der Pumpe möglichst abgesaugt. Der unlösliche Rückstand wurde zuerst mit einer geringen Menge (etwa 1 bis 2 cc je nach der Quantität desselben) einer frisch bereiteten 25 procentigen Chloralhydratlösung unter Absaugen überträufelt, alsdann mit einer gesättigten wässrigen Lösung des betreffenden Alkaloids so lange gewaschen, bis das Filtrat beim Erwärmen mit Resorcin und Kalilauge keine Rothfärbung mehr gab. schliesslich noch einmal mit einer geringen Menge Wassers nachgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Aus dem Gewicht des ursprünglich vorhandenen Alkaloids, des ungelösten Rückstandes und des angewandten Lösungsmittels wurde dann berechnet, wie viel Theile der concentrirten Chloralhydratlösung einen Theil des Alkaloids lösen.

Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, die zugleich das Verhalten der betreffenden Alkaloide einigen anderen Lösungsmitteln gegenüber zeigt. Die Zahlen geben an wie viele Theile der Lösungsmittel nöthig sind um einen Theil der Substanz bei $17,5^{\circ}$ zu lösen.

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, dass die sämmtlichen anderen Alkaloide sich in ähnlicher Weise sehr reichlich in Chloralhydratlösung (80 %) lösten und dass keines von ihnen in dieser Flüssigkeit schwer löslich oder unlöslich war. Die concentrirte Chloralhydratlösung löst aber nicht nur die freien Basen sondern auch deren Salze mit grosser Leichtigkeit.

Wird der Gehalt der Flüssigkeit an Chloralhydrat verringert, so nimmt auch das Lösungsvermögen ab, so zwar, dass eine Lösung mit 60 % Chloralhydrat noch ein ganz gutes Lösungsmittel für Alkaloide genannt werden muss. Mit weiterer Abnahme der Concentration fällt aber das Lösungsvermögen bedeutend. Zur Herstellung von Alkaloid-Chlorallösungen ist demnach eine 60 bis 80 procentige Chloralhydratlösung zu verwenden. Analoge Versuche die mit alkoholischen Lösungen des Chloralalkoholats angestellt wurden, ergaben dass die Salze sowohl in 60 als in 80 procentiger Lösung relativ schwer löslich sind. während die Löslichkeit der in Alkohol an sich schwer löslichen freien Basen durch das Chloralalkoholat einigermassen erhöht wird.

	80 procentige wässrige Chlorhydrat- lösung	Wasser	Alkohol 91—92 Volumproc.	Aether	Benzol	Chloroform
Atropin	4,8	600	leicht löslich	50	50	3,5
Brucin	6	320	leicht löslich	schwer löslich	löslich	7
Chinin	6	2000	leicht löslich	leicht löslich	200	2
Cocaïn	5	700	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich.
Codeïn	7,5	80	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich.
Colchicin	10,5	leicht löslich	leicht löslich	wenig löslich	wenig löslich	leicht löslich.
Morphin	4,75	5000	100 (50 absolut) (100 Amylalkohol)	1250	unlöslich	175
Narcotin	5	unlöslich	100	170	22	leicht löslich.
Strychnin	5,5	6600	160	1300	wenig löslich	6
Veratrin	7,5	sehr schwer löslich	4	10	löslich	2

Die Alkaloid-Chlorallösungen stellen wirkliche Lösungen dar, denn aus einer bei gewöhnlicher Temperatur frisch bereiteten, ziemlich concentrirten Lösung eines in Wasser schwer löslichen Alkaloides (Morphin, Chinin, Strychnin) in 80 procentiger Chloralhydratlösung scheidet sich auf Zusatz einer genügenden Menge Wasser das Alkaloid in vollständig unveränderter Form nahezu quantitativ wieder aus. Solche gesättigte Lösungen von Alkaloiden in Chloralhydratlösungen von 60—80 $\frac{0}{0}$ lassen sich mit Chloralhydratlösungen mittlerer Concentration, von 30—50 $\frac{0}{0}$, ohne Ausscheidung verdünnen; doch verhalten sich die einzelnen Alkaloide hierbei nicht ganz gleich.

Dies gilt jedoch nur von frisch bereiteten Lösungen, die ohne Anwendung von Wärme erhalten wurden. Bleiben solche Lösungen längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt man dieselben ein bis zwei Stunden auf dem Dampfbade am Rückflusskühler, so findet in der Kälte langsam und allmählich, beim Erhitzen rasch und vollständig, insofern ein chemischer Process statt, als die Pflanzenbase in Folge ihrer alkalischen Eigenschaften spaltend auf eine äquivalente Menge Chloralhydrat einwirkt, wodurch Chloroform und Ameisensäure entstehen. Das Endproduct ist daher eine Lösung von ameisen-saurem Alkaloid und etwas Chloroform in Chloralhydratlösung. Hiermit stimmt auch die Beobachtung überein, dass solche längere Zeit auf dem Dampfbade behandelten Flüssigkeiten neutral oder schwach sauer reagiren, während die ursprünglichen Alkaloid-Chlorallösungen alkalische Reaction zeigen. Die ameisen-sauren Salze der Alkaloide sind in Wasser leicht löslich und deshalb kann man auch diese als Endproduct resultirende Flüssigkeit mit einer beliebigen Menge Wasser verdünnen ohne dass Ausscheidung eintritt. Eingehende Versuche wurden in dieser Weise mit Atropin, Brucin, Chinin, Cocaïn, Morphin, Narcotin, Strychnin und Veratrin ausgeführt. Je 2 g der Base wurden mit 10 bis 20 g Chloralhydratlösung (80 $\frac{0}{0}$) zwei Stunden lang auf dem Dampfbade am Rückflusskühler erwärmt. Die Anwesenheit von Chloroform konnte nach dem Erkalten gewöhnlich schon durch den Geruch wahrgenommen werden, die Ameisensäure wurde in folgender Weise nachgewiesen. Das mit Wasser verdünnte Reactionsproduct wurde so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis weder die wässrige noch die ätherische Flüssigkeit beim Erwärmen mit Resorcin und Kali auch nur die geringste Rosafärbung ergab, bis also alles Chloralhydrat aus der wässrigen Flüssigkeit entfernt war. Die vom Aether getrennte Flüssigkeit wurde sodann

mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit Magnesia neutralisirt, und das Filtrat auf ein geringes Volumen eingedampft. Die Ameisensäure wurde in folgender Weise erkannt: mit Quecksilberchloridlösung entstand eine weisse Ausscheidung von Calomel, Silbernitratlösung wurde reducirt, auf Zusatz von Eisenchlorid färbte sich die Flüssigkeit tief braunroth und trübte sich beim Erhitzen.

Die Alkaloide selbst erleiden keine Veränderung, denn aus weiteren Proben der von Chloralhydrat befreiten Flüssigkeit konnte durch Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak das Alkaloid in völlig unveränderter Form wieder abgeschieden werden; dies gilt auch für die in der Wärme sonst leicht zersetzbaren Körper wie Atropin, wenn nur die beim Waschen und Trocknen des abgeschiedenen Alkaloids nöthigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Eine Ausnahme macht in dem Verhalten zu Chloralhydratlösung (80 %) das Coffein, welches beim Erwärmen in das von Schering zuerst dargestellte Chloralcoffein übergeht. Mit den Alkaloid-Chlorallösungen kann man aber auch dieselben Reactionen anstellen, wie mit den reinen Körpern. Zu diesem Zwecke hat der Verfasser alle wichtigen und charakteristischen Reactionen mit einer grösseren Anzahl von Alkaloiden, besonders solchen, die bei der gerichtlichen Analyse namentlich in Betracht kommen, ausgeführt, und zwar in der Art, dass zu jeder Reaction eine geringe Quantität (höchstens ein Tropfen) einer Lösung der betreffenden Basen in Chloralhydratlösung von 60 oder 80 % genommen wurde. Als Resultat dieser ausgedehnten Versuche ergab sich, dass mit ganz wenigen Ausnahmen, alle ausgeführten Reactionen mit der Chlorallösung der Substanz eben so gut und empfindlich verlaufen wie mit der festen Substanz allein, in manchen Fällen sogar schöner und haltbarer eintreten.

Zur Untersuchung wurden herangezogen von sauerstofffreien Alkaloiden:

Coniin, Nicotin und Spartein.

von sauerstoffhaltigen Alkaloiden:

Morphin, Codein, Narcotin, Narcein, Papaverin, Thebain, Strychnin, Gelsemin, Brucin, Atropin, Aconitin, Berberin, Hydrastin, Colchicin, Veratrin, Cocain, Emetin, Chinin, Coffein, Physostigmin, Eseridin, Cystinnitrat, Pilocarpinnitrat, Geissospermin, Pelletierin-Sulfat und Ephedrinhydrochlorid.

von Glykosiden und Bitterstoffen:

Digitalin, Digitonin, Digitoxin, Coronillin, Aesculin, Salicin, Aloin, Cantharidin, Cotoin, Quassin, Santonin, und Pikrotoxin.

Auf die vom Verfasser mitgetheilten Resultate der sehr eingehenden Versuche kann ich hier nur hinweisen.

Von anderen toxikologisch wichtigen Körpern untersuchte der Verfasser das Acetanilid, welches sich schon in 3,5 Theilen Chloralhydratlösung (80 %) rasch löst. Kocht man einen Tropfen einer Acetanilid-Chlorallösung mit Natronlauge im Ueberschuss, so entwickelt sich Phenylcarbylamin. Auch die Indophenolreaction gelingt ganz gut, wenn man statt des festen Antifebrins eine kleine Menge der Chloralhydratlösung des Körpers anwendet.

Das Antipyrin gibt nach L. Reuter, Bardet, Behal und Choay¹⁾ mit Chloralhydrat verschiedene Verbindungen, die in Wasser zum Theil löslich, zum Theil unlöslich sind.

Bringt man diesen Körper mit Chloralhydratlösung von 80 % zusammen, so geht zuerst ein sehr grosser Theil in Lösung, so zwar dass 10 g der Chloralhydratlösung 9 g Antipyrin völlig klar lösen. Aus dieser Lösung schied sich nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur eine Krystallmasse ab, welche in kaltem Wasser wenig löslich war, beim Erwärmen jedoch in Lösung ging, um sich nach dem Erkalten wieder zum grössten Theil auszuscheiden. Das Filtrat gab die Reactionen des Chloralhydrats und des Antipyrins. Die ausgeschiedenen und getrockneten Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 65 bis 68°, sie sind somit identisch mit dem von Bardet als Hypnal bezeichneten Monochloralantipyrin.

Lösungen, welche wenig Antipyrin enthalten, bleiben längere Zeit ohne Ausscheidung, indem erst nach monatelangem Stehen eine Bildung von in Wasser schwer löslichen Krystallen eintritt. Die überstehende Flüssigkeit gibt aber auch dann noch sämtliche Reactionen des Antipyrins, welche mit der Chlorallösung ohne Einschränkung ausgeführt werden können.

Phenacetin und Sulfonal lösen sich in Chloralhydratlösung (80 %) sehr leicht und reichlich. Die Reactionen des Phenacetins lassen sich mit der Lösung ohne Weiteres ausführen, während bei Sulfonal behufs Entwicklung von Mercaptan die trockne Substanz nöthig ist.

¹⁾ Jahresber. d. Pharmacie 1891, No. 26, 300.

Pikrinsäure löst sich mit intensiv gelber Farbe in 25 Theilen Chloralhydratlösung (80 %) auf. Da beim Erwärmen von Cyankalium mit Chloralhydrat Zersetzung unter Bildung von Dichloressigsäure stattfindet, wird die Isopurpursäurereaction auf kaltem Wege in der Art vorgenommen, dass man etwas Cyankalium zu der in einer Porzellanschale befindlichen Pikrinsäurelösung bringt. Das Cyankalium umgibt sich hierbei sehr bald mit einer blutrothen Zone.

Die Salicylsäure erfordert 32 Theile Chloralhydratlösung von 80 % und 56 Theile von 60 % zur vollständigen Lösung. Die Violettfärbung der Lösung durch Eisenchlorid, auch bei Gegenwart von nur sehr wenig Salicylsäure, wird durch das Chloralhydrat nicht verhindert.

Aus den umfassenden Versuchen des Verfassers geht hervor, dass die Alkaloide und viele andere in Betracht kommende Substanzen leicht von der concentrirten Chloralhydratlösung aufgenommen werden, und dass sich mit geringen Mengen derartiger Lösungen die für die betreffenden Körper charakteristischen Farbenreactionen sehr gut und scharf anstellen lassen. Der Verfasser schlägt deshalb vor bei der gerichtlichen chemischen Analyse sich einer 75 procentigen Chloralhydratlösung zur Aufnahme der aus den Ausschüttelungen restirenden Rückstände zu bedienen und operirt in folgender Weise; man lässt die Ausschüttelungen nach vorhergegangener gründlicher Reinigung auf einem nicht zu flachen Uhrglas von 5 bis 6 cm Durchmesser oder in einer kleinen Porzellanschale vollständig zur Trockne verdunsten¹⁾, übergiesst den Rückstand je nach seiner Quantität mit 1 bis 3 cc einer Chloralhydratlösung von 75 % und lässt die Flüssigkeit durch passende Bewegung des Gefässes mit der ganzen Innenfläche desselben in Berührung kommen. Dies wiederholt man öfters und rührt eventuell noch mit einem Glasstabe durcheinander, bis der Rückstand vollständig gelöst ist. Nun lässt man die Flüssigkeit ruhig zusammenfliessen, indem man das Gefäss mit einer Glasglocke bedeckt. Hierauf wird die Flüssigkeit in ein passendes kleines Gefäss gegeben (sehr gut eignen sich hierzu kleine, mit Aus-

1) Eine gründliche Reinigung ist nöthig, da auch solche Stoffe, welche die Rückstände gelegentlich verunreinigen (Gerbsäuren, Spuren von Fetten, Zuckerarten) sich in dem Chloralhydrat leicht auflösen.

Falls nach dem Verdunsten der zur Ausschüttelung benutzten Flüssigkeit, also gewöhnlich des Aethers, ein flüssiger, aus öligen Tropfen bestehender Rückstand bleiben sollte (Coniin, Nicotin, Spartein) sieht man vom Auflösen in Chloralhydrat ab, da dasselbe in diesem Falle keinen Vortheil bietet.

guss und Fuss versehene Cylinder von etwa 5 cc Inhalt und etwa 1 cm Weite), wenn nöthig durch ein sehr kleines Filter in dasselbe hineinfiltrirt, und Gefäss sowie Filter mit einigen Tropfen reiner Chloralhydratlösung nachgewaschen. Eine geringe Menge bleibt natürlich noch in dem Gefäss und an dem zum Umrühren benutzten Glasstabe zurück, da man, besonders wenn sehr wenig Substanz vorliegt, nur mit sehr wenig Chloralhydratlösung nachwaschen darf. Man nimmt diesen Rest zur Anstellung der Reactionen mit den allgemeinen Alkaloidreagentien, indem man denselben mit einer entsprechenden Menge (etwa 1 bis 3 cc) stark verdünnter Schwefelsäure verdünnt, mit dem Glasstabe gut mischt und diese Flüssigkeit nun in kleinen Portionen auf einzelne Uhrgläser vertheilt, um ihr Verhalten den allgemeinen Reagentien gegenüber zu beobachten. Diese Prüfung wird in der Art angestellt, dass man die Uhrgläser auf schwarzes Papier bringt und sodann zu den Flüssigkeiten je eine kleine Menge Reagens fliessen lässt. Die Niederschläge oder Trübungen treten auf diese Weise sehr deutlich ein. In der concentrirten Chlorallösung lassen sie sich jedoch in vielen Fällen nicht wahrnehmen, da die hierbei entstehenden Verbindungen meistens in Chloralhydratlösungen von 60—80 % ebenfalls löslich sind und deshalb nicht zur Ausscheidung gelangen.

Die übrigen Reactionen werden mit der in dem Cylinder befindlichen Hauptmenge derart vorgenommen, dass man dieselbe tropfenweise zu den einzelnen Versuchen verwendet oder ihr mit Hilfe eines dünnen Glasstabes oder einer Capillare noch kleinere Quantitäten entnimmt. Abgesehen davon, dass die Reactionen mit der Chloralhydratlösung sehr gut und empfindlich verlaufen (bei Strychnin verdunstet man den zu untersuchenden Tropfen auf dem Dampfbade zur Trockne), liegt ein Hauptvorthail der Methode darin, dass die, wenn auch ursprünglich in sehr kleiner Menge vorliegende, Substanz sich vollständig in Lösung befindet, jedoch auf ein grösseres Volumen vertheilt ist, und dass man derselben nun leicht kleine Bruchtheile ohne Verlust entnehmen kann. Ein weiterer Vorzug der Methode besteht darin, dass es sich mit der Chlorallösung sehr sauber arbeiten lässt, da nur Glasinstrumente dazu gebraucht werden.

Die Feststellung des Geschmacks eines zu untersuchenden Rückstandes geschieht entweder vor dem Lösen in Chloralhydrat, oder aber man verdünnt ein bis zwei Tropfen der Lösung mit Wasser, respective

stark verdünnter Schwefelsäure, wobei der Geschmack des Chloralhydrats sehr zurücktritt.

Eine kleine Menge des Rückstandes ist für einen, unter Umständen nothwendigen, physiologischen Versuch zu reserviren, ehe man in Chloralhydrat löst, wie auch, wenn man auf Pikrotoxin Verdacht hat, die Prüfung gegen Fehling'sche Lösung natürlich unter Ausschluss von Chloralhydrat vorgenommen werden muss. Will man ein im Laufe der Reactionen gefundenes Alkaloid wieder in trockener Form zur Verfügung haben, so nimmt man zu diesem Zweck die Alkaloid-Chlorallösung mit einer genügenden Menge ziemlich stark verdünnter Schwefelsäure auf, entzieht der sauer reagirenden Flüssigkeit durch öfteres Ausschütteln mit Aether das Chloralhydrat vollständig, macht die wässerige Lösung des Sulfates mit Natronlauge oder Ammoniak alkalisch und gewinnt das frei gemachte Alkaloid durch Ausschütteln mit einer geeigneten Flüssigkeit.

Körper wie Santonin, Acetanilid, Phenacetin kann man aus ihren Lösungen in Chloralhydrat durch Zusatz des etwa zwanzigfachen Volumens Wasser abscheiden.

Der Verfasser hat noch eine sehr grosse Zahl anderer Körper auf das Verhalten gegen concentrirte Chloralhydratlösung untersucht; bei dem grossen Umfange der Arbeit ist es aber leider nicht möglich näher hierauf einzugehen, ich muss daher dieserhalb auf das Original verweisen und mich darauf beschränken die bei den Versuchen erhaltenen hauptsächlichsten Resultate mitzutheilen.

Die concentrirte 60 bis 80 procentige wässerige Chloralhydratlösung besitzt für eine grosse Anzahl von organischen Substanzen ein sehr bedeutendes Lösungsvermögen, hinsichtlich dessen sie sich mit keiner anderen Flüssigkeit vergleichen lässt.

Insbesondere löst dieselbe sowohl die Alkaloide als deren Salze in erheblicher Menge mit Leichtigkeit. Ausserdem löst sie unter Anderem Glykoside, Bitterstoffe und ähnliche Substanzen, ferner die meisten Harze vollständig auf.

Die 60 procentige Chloralhydratlösung ist die einzige Flüssigkeit, welche die Gummiharze als solche vollständig zu lösen vermag.

Ferner sind in der concentrirten Chloralhydratlösung leicht löslich:

Diejenigen ätherischen Oele, welche zum grössten Theil aus sauerstoffhaltigen Bestandtheilen zusammengesetzt sind, [während sich die Terpene (normale und Sesquiterpene) nur wenig lösen] die Kampher-

arten und Phenole, die meisten organischen Farbstoffe, die Gerbsäuren, Zuckerarten, Dextrine und Gummiarten, die Gelatine und das Keratin.

Nach bedeutender vorhergehender Quellung werden langsam gelöst: Gummi, Stärke, Eiweissarten.

Wenig löslich darin sind die fetten Oele und die festen Fette, schwer löslich bis nahezu unlöslich die Wachsorten und die Kohlenwasserstoffe, einschliesslich Kautschuk und Guttapercha.

Unlöslich in der concentrirten Chloralhydratlösung sind die Cellulose, die Nitrocellulose und der Seidenstoff, ferner die Jodstärke und unter den Farbstoffen das Indigotin.

Die fetten Oele werden von der Chloralhydratlösung in der Kälte besser gelöst als in der Wärme; sehr leicht lösen sie sich in einer concentrirten Lösung von Chloralalkoholat in absolutem Alkohol.

Anorganischen Körpern gegenüber besitzt die concentrirte Chloralhydratlösung kein ausgesprochenes Lösungsvermögen.

Das Jod löst sich mit rother Farbe in 560 Theilen der 80 procentigen Chloralhydratlösung auf.

Die Verflüssigungserscheinungen beim Mischen des Chloralhydrats mit anderen organischen Körpern sind viel weiter verbreitet, als seither bekannt war, und erstrecken sich nicht nur auf Kampherarten und phenolartige Körper.

Es besteht im allgemeinen die Beziehung, dass diejenigen Körper, welche sich mit trockenem Chloralhydrat verflüssigen (entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder erst bei etwa 30 bis 45°) auch in der 80 procentigen Chloralhydratlösung sehr reichlich löslich sind.

Das Chloralhydrat wirkt nur in 40 bis 70 procentiger, am besten aber in 50 bis 60 procentiger wässriger Lösung stark quellend und lösend auf Stärkemehl ein. Eine 80 procentige Lösung ist in dieser Hinsicht erst bei der Temperatur des Dampfbades wirksam.

In der ChloralhydratstärkeLösung ist die Stärke in Form von Amylodextrin und Amylogen enthalten. Dextrin bildet sich in solchen Lösungen höchstens in Spuren, Dextrose gar nicht.

Nicht alle Stärkesorten verhalten sich bei der Quellung in Chloralhydrat ganz gleich.

Die Jodstärke-Reaction wird in der concentrirten ChloralstärkeLösung mindestens stark verzögert, wenn mehr als 70 % Chloralhydrat vorhanden sind, sogar ganz verhindert.

Eine Lösung von Jod in der 80 procentigen Chloralhydratlösung verhält sich den trockenen Stärkekörnern gegenüber wie eine Lösung des Jods in Chloroform, das heisst es findet keine Jodstärkebildung statt. Durch jodhaltige Lösungen, welche 70 % Chloralhydrat und weniger enthalten, werden jedoch die Stärkekörner sofort in Jodstärke verwandelt.

Abgesehen von der Verwendung der concentrirten, wässerigen Chloralhydratlösung in der Mikroskopie zum Aufhellen von Präparaten, lassen sich Chloralhydratlösungen von 60 bis 80 % in folgenden Fällen der Analyse mit Vortheil verwerthen:

1. Zur Extraction von Farbstoffen.
2. Zur Darstellung von reinem Amylodextrin und Amylogen.
3. Bei der Untersuchung von Alkaloiden und Glykoside enthaltenden Rückständen, welche im Laufe der toxikologisch-chemischen Analyse erhalten werden.
4. Bei der Reaction auf Blut mit Guajakharz.¹⁾
5. Zur Unterscheidung der verschiedenen Dammar-sorten.

Die von Coniferen stammenden Sorten Dammarharz lösen sich in 80 procentiger Chloralhydratlösung klar auf, während bei den von Dipterocarpeen stammenden Sorten (und dies scheinen grade die besseren und beliebteren zu sein) beim Schütteln mit 20 Theilen 80 procentiger Chloralhydratlösung sich nur ein sehr geringer Theil auflöst, die Harzstückchen quellen auf, werden weisslich trübe und undurchsichtig. Auch die Flüssigkeit trübt sich und die ganze Masse verwandelt sich in einen ungleichmässigen Schleim.

6. Zur Erkennung einer nur sehr geringen Menge vorliegenden Harzes, Gummiharzes o. ä.

Lässt man ein solches Object längere Zeit mit einer 70 procentigen Chloralhydratlösung in Berührung und filtrirt, so hat man sowohl Harze wie Gummiharze in Lösung. Lag ein einfaches Harz vor, so lässt sich das Filtrat mit Alkohol ohne Abscheidung und ohne sich auch bei längerem Stehen zu trüben

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **39**, 134.

mischen, während Wasser eine merkliche Abscheidung, beziehungsweise Trübung, hervorruft. Die Lösung eines Gummiharzes dagegen liefert sowohl beim Eingiessen in Alkohol als auch in Wasser eine Trübung oder Ausscheidung.

Man kann wenn ein Gummiharz vorliegt den Rest der Lösung noch zur Identificirung des speciellen Körpers benutzen.

7. Zur quantitativen Bestimmung des Pflanzengummis in Gummiharzen.

1—2 g des möglichst reinen Gummiharzes werden bei gewöhnlicher Temperatur mit 10—15 g 60procentiger Chloralhydratlösung aufgelöst. Diese Lösung wird durch ein möglichst kleines Faltenfilter in ein Becherglas filtrirt, welches etwa 100 g starken Alkohols enthält, und das Filter mit noch etwa 20 g der 60procentigen Chloralhydratlösung nachgewaschen.

Man rührt um, stellt kalt, filtrirt das sich pulverförmig absetzende Gummi durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol, trocknet bei 70—80° C. und wägt.

8. Zur Unterscheidung der einzelnen Gummiharze.

Myrrha löst sich in 8—10 Theilen der 60procentigen Chloralhydratlösung. Die Lösung liefert beim Ueberschichten mit starker Salpetersäure bald eine braunviolette Zone. Einige Tropfen der Myrrhenlösung mit einem Tropfen Eisenchlorid verrührt, zeigen grünblaue bald bräunlichgrün werdende Färbung.

Gummigutti löst sich schon in 5 Gewichtstheilen zu einer gelben Flüssigkeit. Mit etwas eisenchloridhaltiger Chloralhydratlösung tritt auch bei starker Verdünnung saftgrüne Farbe auf. Natronlauge im Ueberschuss färbt orangeroth.

Asa foetida löst sich in 9 Theilen klar, hell rothbraun. 1 Tropfen der Lösung gibt mit 2 Tropfen Bromwasser eine rosa gefärbte Harzausscheidung. 3 Tropfen der Lösung mit sehr wenig Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht gibt eine schön grüne, wenig intensive Farbe, die mit mehr Salpetersäure in Braun umschlägt. Beim Erhitzen der Lösung mit salzsäurehaltiger Chloralhydratlösung entsteht Braunfärbung.

Die Bestimmung der Mineralstoffe in der Droge kann statt durch Veraschung auch durch Lösung in der 10—15fachen Menge 60procentiger Chloralhydratlösung bewirkt werden.

Ammoniacum löst sich in 5 Gewichtstheilen zu einer klaren gelben Flüssigkeit.

Galbanum löst sich leicht zur klaren gelben Flüssigkeit. 1 cc mit 1—2 Tropfen Salzsäure gemischt wird rothviolett. Ueberschichtet man mit Salzsäure so tritt erst Harzausscheidung dann rothe, bald in lila übergehende Färbung an der Berührungsstelle ein, allmählich die ganze obere Schicht färbend. Ammoniacum und Asa foetida geben hierbei keine Färbung, Sagapenum eine sehr empfindliche blaue Färbung. Auch die blaue Fluorescenz mit ammoniakalischem Wasser lässt sich mit der Chloralhydratlösung des Galbanum erhalten.

Sagapenum löst sich mit brauner Farbe und liefert, wie erwähnt, mit Salzsäure überschichtet Blaufärbung. Auch beim Stehen einer Mischung der Sagapenlösung mit überschüssiger Salzsäure tritt allmählich, beim Erhitzen sofort, Blaufärbung ein.

Olibanum liefert eine gelbliche Lösung, die keine charakteristische Farbenreactionen gibt.

9. Zur Isolirung des ätherischen Oels aus Copaiva- und Gurjunbalsam.

Die Harz und, wesentlich aus Terpenen bestehendes, ätherisches Oel enthaltenden Balsame liefern beim Behandeln mit 80 procentiger Chloralhydratlösung eine Harzlösung, über welcher sich das ätherische Oel nur schwach chloralhydrathaltig abscheidet.

10. Zur Untersuchung des Copaivabalsams auf eine Verfälschung mit Gurjunbalsam oder Terpentin.

Scheidet man nach 9 das ätherische Oel aus dem fraglichen Balsam ab, so gibt sich Terpentinöl durch den Geruch beim Erwärmen der Oelschicht zu erkennen, (etwaiges fettes Oel würde nach dem Erwärmen zurückbleiben und leicht erkannt werden können).

Zum Nachweis von Gurjunbalsam mischt man einen Tropfen des Oeles mit 2 bis 3 Tropfen einer frisch bereiteten abgekühlten Mischung gleicher Theile concentrirter Schwefel- und concentrirter Salpetersäure und vertheilt die Mischung auf einer relativ grossen Oberfläche. Die Masse wird hierbei, einerlei ob Gurjunbalsam vorhanden war oder nicht, gelblich, dann röthlich oder sogar rothviolett. Ist nun Gurjunbalsam vorhanden gewesen, so tritt bald, an den Rändern beginnend, ein intensives

Blauviolett und sodann ein ausgesprochenes schönes Blau auf, welches einige Minuten anhält.

11. Zur Prüfung des Perubalsams auf Ricinusöl, Copaiva- und Gurjunbalsam.

Der Perubalsam löst sich in gleichen Theilen 80 procentigen Chloralhydrats leicht auf. Ricinusöl bleibt bei dieser Behandlung ungelöst und kann so leicht erkannt werden. Copaivabalsam und Terpentin können so nicht erkannt werden, da sie, obwohl sie in reinem Zustand in Chloralhydratlösung nicht völlig löslich sind, doch von der Perubalsamlösung aufgenommen werden, dagegen kann man das verschiedene Verhalten zu salzsäurehaltigem Chloralhydrat zur Entdeckung des Copaiva- und Gurjunbalsams im Perubalsam benutzen. 1 Tropfen des fraglichen Balsams wird mit 2 cc salzsäurehaltigen Chloralhydrats (1 Gewichtstheil Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht und 10 Gewichtstheile 80 procentiger Chloralhydratlösung) gelöst und zum Kochen erhitzt. Wenn der Perubalsam rein ist, darf weder sofort in der Kälte, noch beim Erhitzen und Kochen eine Grünfärbung eintreten.

12. Zur Untersuchung ätherischer Oele besonders des Copaivaöles auf Verfälschung mit Gurjunbalsamöl.

Während im übrigen hinsichtlich der Reactionen der ätherischen Oele mit Chloralhydrat, respective salzsäurehaltigem Chloralhydrat auf das Original verwiesen wird, sei hier nur folgendes hervorgehoben. Reine concentrirte Chloralhydratlösung gibt nur mit einer sehr beschränkten Anzahl von an sich farblosen ätherischen Oelen sofort oder nach $\frac{1}{2}$ —1 tägigem Stehen auffallende Farbenerscheinungen. Es sind dies Cubeben- (gelb) — Ingwer- (gelb) — und Pfefferminzöl (roth), welche erst nach einiger Zeit Färbung zeigen, sowie das Gurjunöl, welches sofort zart rosa wird und bald in eine schöne Digitalisblüthenfarbe übergeht. (Diese Reaction ist ganz charakteristisch.) Beim Erhitzen mit Chloralhydrat treten auch nur bei wenigen ätherischen Oelen Farbenreactionen auf, nämlich:

Gelb bei Cubeben- und Wachholderöl.

Grünlich bis bräunlich gelb bei Guajakholz- und Gurjunöl.

Grünlichbraun bei Baldrian- und Patchouliöl.

Roth bei Pfefferminzöl.

Salzsäurehaltiges Chloralhydrat gibt mit allen ätherischen Oelen ausser dem schwefelhaltigen (Senföl und Löffelkrautöl) namentlich beim Erhitzen Farbenreactionen.

Sofort beim Mischen mit dem Reagens treten folgende auffallende Farbenreactionen ein.

Violett: Baldrianöl.

Roth: Gurjun-, Patchouli-, Pfefferminzöl.

Orange: Guajakholzöl.

Viele der übrigen geben ausserdem sofort gelbliche bis hellbräunliche Färbung, mehr noch wenn man bis zum Kochen erhitzt, wodurch dieselben gewöhnlich in braun oder grünlichbraun übergehen. Dies ist die Regel. Als Ausnahme von derselben treten beim Erhitzen des Oeles mit salzsäurehaltigem Chloralhydrat deutlich gelbgrüne bis saftgrüne Farben¹⁾ auf bei:

Cajeput-, Cedernholz-, Copaiva-, Cubeben-, Spicewoodöl, Wacholderbeerenöl, Cadinen, Caryophyllen, Cedren; eine ganz eigenartige sehr intensive und ausgiebige, äusserst tief dunkelgrüne Färbung bei:

Baldrian-, Guajakholz-, Gurjun- und Patchouliöl²⁾; eine rothe oder violette bei:

Citral, Eugenol, Nelkenöl, Pfefferminzöl, Zimmtblätter- und Ceylonzimmtöl.

Zur Erkennung des Gurjunbalsamöls im Copaivaöl empfiehlt Mauch einen Tropfen des Oeles mit 1 cc salzsäurehaltigem Chloralhydrat zu schütteln, wobei Rosafärbung Gurjunöl anzeigt, und weiter die gleiche Mischung zum Kochen zu erhitzen, wobei Gurjunöl eine intensive Gelbfärbung liefert.

¹⁾ Die diese Reaction liefernden ätherischen Oele enthalten wohl alle Sesquiterpene, die nur normale Terpene enthaltenden liefern nur braune Färbungen.

²⁾ Diese Oele liefern sämmtlich auch die von Hirschsohn (diese Zeitschrift 35, 239) angegebene Violett-färbung mit Zinnchlorür und Alkohol.