Nachschrift. Vorstehendes war schon niedergeschrieben, als mir in dem Archiv der Pharmacie 9, 76 (1878) eine Notiz zukam, welche eine ähnliche Methode in Vorschlag bringt, wie die beschriebene. Sie rührt von Dupré her und findet sich in the pharmac. journ. and transact. 3. ser. No. 320 Aug. 1876 p. 131, einer Zeitschrift, die mir nicht zur Verfügung steht. Ich halte Obiges nicht zurück, weil manche Beobachtungen und Bemerkungen darin enthalten sind, welche in dem Referat des Archivs der Pharmacie über Dupré's Arbeit fehlen, und die zur Förderung der praktischen Anwendbarkeit der Methode doch wesentlich sein dürften.

Ein Vorzug der von Dupré vorgeschlagenen Methode ist die Anwendung einer spirituösen Normalnatronlösung zur Verseifung der Butter, falls nicht etwa allmähliche Bildung von Aldehydharz der Anwendung solcher Lösung Schwierigkeiten bereitet. Dies gerade fürchtend, habe ich nicht gewagt eine solche Natronlösung zu dem Zweck vorzuschlagen, obgleich durch Anwendung derselben die Methode sehr wesentlich vereinfacht wird.

Ebenso würden die Versuche sehr erleichtert werden, wenn man übereinkäme, anstatt wie ich es gethan, $1\frac{1}{2}$ l Flüssigkeit nur $\frac{3}{4}$ l zur Lösung der Buttersäure und ihrer nächsten Homologen und nachherigen Titration in Anwendung zu bringen. Auch die Caprinsäure muss sich in dieser Menge Flüssigkeit sicher lösen. Man vermeidet dadurch die Lösung von allzuviel Laurinsäure, die, wie ich erst am Schluss meiner Versuche einsah, eher die Anwendbarkeit der Methode beeinträchtigt als erleichtert.

Halle, 2. Februar 1878.

Ueber Ausmittlung der Gifte organischer Natur.

Von

E. Heintz,

Apotheker in Duisburg am Rhein.

Behufs Nachweisung der Gifte organischer Natur für gerichtliche Fälle benutzen wir bekanntlich die Stas'sche Methode — die Gewinnung der Alkaloide durch Ausschüttelung der wässerigen, sauren oder alkalischen Lösungen mittelst flüchtiger Lösungsmittel wie Aether etc. etc. Diese Methode ist von Dragendorff in seinem vortrefflichen Werke «Die gerichtlich chemische Ermittlung von Giften 1876» ganz besonders

durchgearbeitet und beibehalten. Was auf den angeregten Gegenstand Bezug hat, ist wohl in diesem Werke enthalten.

Bei den mancherlei Uebungsarbeiten, welche ich gemacht, sowie bei einer sehr umständlichen gerichtlichen Untersuchung (ausser der spectral-analytischen Untersuchung eines Blutes waren noch 3 Objecte auf alle Gifte zu untersuchen), fand ich immer, dass sowohl die Art der Untersuchung (das Ausschütteln), sowie die Ausführung (die Trennung der Flüssigkeiten), ferner der Umstand, dass die erhaltenen Substanzen fast immer durch fremde, fette und harzige Stoffe verunreinigt erscheinen, nicht so recht, wenn ich so sagen soll, in den Rahmen einer Analyse passen. Diese aufgeführten Mängel versuchte ich zu verhüten und führe einstweilen nur an, dass ich mir behufs Trennung der Flüssigkeitsschichten einen (für etwaige Fälle gleich graduirten) Glascylinder mit 3 Ablasskrähen in verschiedenen Höhen, der unterste Krähen jedoch im Niveau mit dem Boden des Cylinders, anfertigen liess, wodurch wenigstens die Trennung der Flüssigkeiten (gleichviel ob Aether, Chloroform etc.), erleichtert wurde. Es musste für Lösungsmittel, leichter wie Wasser natürlich immer im Niveau eines Abflusskrahmens aufgefüllt sein. Auch dieser Apparat ist überflüssig, wenn die beiden anderen erwähnten Mängel beseitigt sind.

Ich nehme, um diesen Zweck zu erreichen, weissen Bolus, welcher mit verdünnter chemisch reiner Salzsäure wiederholt ausgekocht und dann säurefrei gemacht ist. Solcher Bolus, dem Filtrat der nach Verdunstung des Alkohols bleibenden wässerigen, sauren Lösung zugesetzt, ermöglicht ein rasches Abdampfen und Austrocknen im Wasserbade ohne Gefahr, da derselbe als schlechter Wärmeleiter eine stärkere Erhitzung verhindert und der Rückstand sich gut pulvern lässt. Dass ein solches Pulver sich besser eignet, mit den betreffenden Lösungsmitteln ausgezogen zu werden, als die wässerigen Lösungen durch Ausschütteln, ist ersichtlich. Man sei aber dennoch nicht zu sparsam mit dem Lösungsmittel. Wiederholtes Schütteln des Pulvers mit passenden Mengen Lösungsmittel und, da sich das Pulver fast augenblicklich absetzt, sofortiges Auffüllen auf das Filter, dann Auswaschen des ganzen Pulverrestes auf dem Filter, gab mir in den weiter unten angeführten Versuchen sehr befriedigende Resultate.

Zu allen diesen Versuchen wandte ich nur Chloroform an.

Der Bolus entzieht aber auch der wässerigen Lösung einen bedeutenden Theil jener färbenden, fetten und harzigen Stoffe. Ist das noch nicht vollständig gelungen, so führe man das Product in eine neutrale, salzsaure

Verbindung über, behandle die wässrige Lösung der Verbindung mit einer neuen, passenden Menge Bolus, trockne nunmehr vorsichtig ein und behandle mit Lösungsmittel etc. Um in derselben Art wie mit alkalisch gemachten Lösungen zu verfahren, wird das auf dem Filter gebliebene Pulver der sauren Lösung getrocknet, mit verdünntem, wässrigem Ammoniak befeuchtet, vorsichtig getrocknet und wie angegeben verfahren.

Sollen die erhaltenen Pulver mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt werden, so ist das um so leichter, da wir nur sehr flüchtige Lösungsmittel benutzen, das Pulver also rasch und ohne Mühe von dem angewandten Lösungsmittel befreit werden kann.

Soll vorsichtshalber das Pulver noch auf metallische Körper untersucht werden, so ist wiederum das Pulver leicht durch Säuren auszuziehen.

Otto lässt bekanntlich die störenden, färbenden Stoffe aus der sauren wässrigen Lösung durch Ausschüttelung mit Aether möglichst entfernen. Sollte der Aether nicht auch einen Theil Alkaloid aufnehmen?

Von den bisher angewandten Lösungsmitteln: Wasser, Alkohol, Benzol, Petroläther, Aether, Essigäther, Amylalkohol und Chloroform (Schwefelkohlenstoff ist ganz zu verwerfen) möchte ich den Aether und Essigäther für den Gang der Untersuchung streichen. Beide Stoffe nehmen Wasser auf — Wasser nimmt beide Stoffe auf. Einige Alkaloide, so z. B. Colchicin, wird gar nicht von Aether gelöst, was Apotheker Dannenberg durch eine sehr fleissige Arbeit (Archiv der Pharmacie 1877) nachgewiesen hat. Nur das Wasser, welches der Aether aufnimmt, löst etwas Colchicin. Chloroform ersetzt beide Aetherarten. Benzol ist von constantem Siedepunkt zu erhalten, dagegen weniger der sogenannte Petroläther, auch wenn derselbe mit fettem Oele (nach Dragendorff) fractionirt destillirt wird. Dieser Körper ist eigentlich so zu bezeichnen: Ein flüchtiger Körper, etwas nach Petrol riechend, siedend bei allen möglichen Temperaturen und Petroläther genannt. Ein sehr flüchtiges Benzin, welches ohne Geruch zu hinterlassen verdunstet, ersetzt denselben wahrscheinlich überall.

Schon 1871 machte ich im Archiv der Pharmacie darauf aufmerksam, zum Abdampfen der ätherischen Auszüge weder Schälchen noch Uhrgläser zu nehmen, sondern Bechergläser. Ich ziehe aber jetzt hochwandige Porzellantiegel vor, da dieselben wegen ihrer Erweiterung nach oben ein schnelleres Abdampfen ermöglichen, auch Temperaturwechsel besser ertragen. Dies gilt auch für Benzin und Petroläther. Dagegen kann man die Chloroform- und Amylalkoholauszüge in Schälchen oder Uhrgläsern verdunsten.

Apotheker Marquardt in Stettin machte zuerst darauf aufmerksam, dass aus verwesenen Körpertheilen nach der Stas'schen Methode ein Körper gewonnen wird, welcher eine grössere Zahl der Reactionen der Alkaloide zeigt. Andere Herren fanden dasselbe und alle stellten mit Salzsäure und dem «öligen» Körper, welchen man Septicin genannt hat, Krystalle her. Da nun eine Aehnlichkeit mit Coniin gefunden wurde, so war es auch vorgeschrieben, die Krystalle mit dem Polarisations-Mikroskop zu betrachten. Das salzsaure Coniin gibt bekanntlich die prachtvollen Farbenerscheinungen.

Meine Versuche machte ich mit Stücken von Leber, Niere, Darm und Fleischtheilen. Von denselben liess ich einen Theil mit den Alkaloiden versetzt verwesen, einen anderen zur Controle ohne diese. Bei dem Controlversuch wurde mehrmals, wenn nach Stas gearbeitet worden war, aus der alkalischen Lösung ein Präparat gewonnen, welches mit einer Anzahl bekannter Reagentien die Reactionen eines Alkaloides gab. Wurde aber das Präparat mit Wasser und Bolus behandelt, so gab der Auszug nunmehr keine Reactionen mehr.

Eine ähnliche Erscheinung fand ich bei dem Präparat, welches aus der sauren Lösung gewonnen war, auch da verschwand die Reaction nach Behandeln mit Bolus. Das hierzu verwandte Fleisch war von einer perlstüchtigen Kuh entnommen. Das Fleisch war, angeblich zur Hundefütterung, eingesalzen, jedoch schon stark verwest.

Sämmtliche von Dragendorff angeführten Reagentien, mit Ausnahme von Metawolframsäure, Phosphorantimonsäure und Kaliumplatin-cyanür, benutzte ich. Ob wir aber mit solchen complicirten, leicht zersetzbaren Reagentien auf dem rechten Wege sind? Die Zahl dieser liesse sich leicht vermehren.

Fröhde's Reaction auf Morphinum wird z. B. durch manche Stoffe, so durch Alkohol, hervorgerufen. Ich lege ein Kryställchen molybdänsaures Ammoniak in die Lösung der Präparate in concentrirter Schwefelsäure. Die rasch und intensiv auftretende Reaction lässt einen Schluss zu.

Ist Morphinum und Strychnin (dieses unverwüstliche Arsen unter den Alkaloiden) zugleich vorhanden, in welchem Falle bekanntlich die Reactionen für Morphinum schwer zu erhalten sind, so empfiehlt es sich von der Thatsache Gebrauch zu machen, dass das salpetersaure Strychnin aus einer angemessenen, warmen, wässrigen Lösung leichter auskrystallisirt, somit die Alkaloide in salpetersaure Salze überzuführen und eine Trennung derselben durch Krystallisation zu probiren.

Die nachstehenden Versuche sind zur Controlirung meiner zuvor beschriebenen Methode gemacht worden. Die Untersuchungsobjecte wurden wie üblich mit Weinsäure (oder Schwefelsäure) und Alkohol behandelt und die Auszüge von Alkohol durch möglichst schleuniges Verdampfen desselben befreit. Die gut erkaltete wässrige Lösung wurde filtrirt, der Rückstand gut ausgewaschen, die Auszüge mit Bolus getrocknet und das erhaltene Pulver mit Chloroform behandelt etc. — War das die sauren Salze enthaltende Pulver gut ausgezogen, so wurde es getrocknet, mit wässriger, verdünnter Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaction durchfeuchtet, vorsichtig getrocknet, mit Chloroform behandelt u. s. w.

1. Tinct. Colchici sem.	15,0 g
« Conii	15,0 «
Strychnin. nitr.	0,1 «
2. Colchicin.	0,05 «
Morph. mur.	0,05 «
3. Morph. mur.	0,05 «
Veratrin.	0,05 «
4. Vini sem. Colchici	20,0 «
5. Tinct. Aconit. e tuber.	20,0 «
6. Tinct. Digitalis	20,0 «
7. Morph. muriat.	0,05 «
Strychnin. nitr.	0,05 «
8. Atropin. sulfur.	0,01 «
Morph. muriat.	0,01 «
9. Picrotoxin.	0,05 «
Morph. muriat.	0,05 «
10. Morph. mur.	0,02 «

Bei den Versuchen wurden die zugesetzten Alkaloide wieder gefunden und nachgewiesen. Bei Versuch 1 wurden aus der salzsauren Lösung Krystalle des Coniin- und Strychninsalzes erhalten. Ein flüchtiges Abspülen mit Wasser gab fast reines Coniinsalz. Für solche Fälle wären verschiedene Lösungsmittel anwendbar, um die Alkaloide zu trennen. — Bei Versuch 8 wurde auch — wie ich wohl kaum zu erwähnen brauche — die Reaction auf die Pupille gemacht.

Da ich alle Arbeiten und Versuche allein ausführen muss, ist es mir unmöglich, diesen Gegenstand auch nur zum kleinen Theile so zu

bearbeiten, wie es ein Dragendorff gethan. Vielleicht beschäftigen sich bewährtere Kräfte eingehender damit.

Ich hoffe aber Anregung gegeben zu haben, um die Ausschüttelungsmethode aus Lösungen zu ersetzen, die Lösungsmittel zu controliren und die Zahl der Reagentien zu reduciren.

Analytische Mittheilungen.

(Aus dem agriculturchem. Laboratorium des Polytechnicums in Zürich.)

Von

E. Schulze.

1. Zur Ammoniak-Bestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextracten.

Bekanntlich bestimmt man den Ammoniak-Gehalt von Pflanzensäften und Pflanzenextracten in der Regel nach der Schlösing'schen Methode, welche darin besteht, dass man das Ammoniak ohne Anwendung von Wärme durch Kalkmilch austreibt und in titrirter Säure auffängt.

Die Zuverlässigkeit dieser Methode kann in manchen Fällen durch den Umstand beeinträchtigt werden, dass das Abdunsten des Ammoniaks aus den mit Kalkmilch versetzten Extracten erst nach 2—3 Tagen ganz vollendet ist; denn es ist möglich, dass während dieser Zeit gewisse organische, stickstoffhaltige Bestandtheile der Extracte sich unter Ammoniak-Bildung zu zersetzen beginnen.

Es würde sich daher empfehlen, alle leicht zersetzbaren stickstoffhaltigen Stoffe so weit als möglich aus den Extracten zu entfernen, ehe man die letzteren für die Ammoniak-Bestimmung verwendet. In Betreff der Eiweissstoffe lässt sich dies durchführen; man kann dieselben durch Bleiessig oder andere Eiweissfällungsmittel beseitigen, ohne befürchten zu müssen, dass gleichzeitig Ammoniak mit niedergeschlagen wird. Dagegen besitzt man kein Fällungsmittel für Asparagin und Glutamin, welche sich häufig in den Pflanzensäften in sehr ansehnlicher Menge vorfinden. Nun wird allerdings das Asparagin in reinen Lösungen durch Kalkmilch nicht in der Kälte zersetzt und für das (noch nicht isolirte) Glutamin lässt sich wohl aus der Analogie mit dem Asparagin das Gleiche annehmen; aber man hat gefunden, dass Asparagin in unreinen Lösungen sich zu-