bedarf es aber auch ausgedehnter Versuche, über welche ich zur Zeit noch nicht verfüge, weshalb ich auf Mittheilung meiner diesbezüglichen Arbeiten an dieser Stelle verzichten muss.

Ich werde meine heutige Aufgabe als erfüllt betrachten, wenn es mir gelungen sein sollte, Ihnen in kurzen Umrissen ein Bild von dem heutigen Standpunkte der Ptomainforschung zu geben und zugleich die Ueberzeugung zu befestigen von der Nothwendigkeit, die Methoden zur Ausmittlung der Alkalöide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen umzugestalten! Mögen recht viele von uns sich derartigen Forschungen widmen, um einem Zweige derjenigen Wissenschaft, welche die Justizpflege nicht zu entbehren vermag, die durchaus erforderliche Sicherheit bei Befolgung ihrer Methoden zu geben!

Spiritus aetheris nitrosi und Gewinnung von Oxalsäure aus dem Destillationsrückstande.

Von H. Frickhinger, Apotheker in Nördlingen.

Die Vorschrift, welche Pharmacop. Germanica (sowohl die zweite als die erste Auflage) zu diesem seit Raymund Lull und Basilius Valentinus bekannten Präparate giebt, verlangt, dass 4 Theile Weingeist von 0,832 und ein Theil Salpetersäure von 1,185 der Destillation unterworfen werden.

Seit der Entdeckung des Aldehyds durch Doebereiner und der Klarlegung des Processes der Bildung desselben durch Liebig ist es eine bekannte Thatsache, dass bei der Destillation des Gemisches von Salpetersäure und Weingeist Hand in Hand mit der Bildung von Salpetrigsäure-Aethylester (Aethylnitrit) die Bildung von Aethylaldehyd geht, ja eigentlich diese jener vorangeht. Der Aldehyd ist neben geringen Mengen von Essigsäure- und Ameisensäure-Aethylester ein geduldeter Gemengtheil im Spiritus aetheris nitrosi.

Kopp und Liebig haben einen aldehydfreien Spiritus aetheris nitrosi darzustellen gelehrt, ersterer, indem er dem zu destillirenden Gemische von Salpetersäure und Weingeist Kupferspähe zusetzt ($\frac{1}{6}$ von der Menge der Säure), welche die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduciren, letzterer, indem er die durch die Behandlung von Stärkemehl mit Salpetersäure erzielte salpetrige Säure in verdünnt-

ten Weingeist einleitet. Officinellen Eingang haben diese aldehydfreien Präparate nicht gefunden.

Ich habe stets erfahren, dass, wenn man in die Vorschrift der Pharmakopöe statt Alkohols von 0,832 (90 % Tr.) einen solchen von 0,812 (96 % Tr.) einsetzt, man nahezu alles überdestilliren kann und weniger mit freier Säure im Destillat zu kämpfen hat. Dabei genügt die Salpetersäure nicht, um noch zum Theil frei übrig zu bleiben, im Gegentheil sie reicht nicht hin, um alle beim Prozesse der Reduction entstandenen Producte vollständig zu oxydiren.

Die Darstellung geschieht am besten im Sandbade aus der Retorte unter Anwendung einer mittelst umgeschlagener Blase aufs Vollkommenste angefügten tubulirten Vorlage. Aus dem Tubulus der Vorlage führt eine zweimal rechtwinkelig gebogene und fast bis auf den Boden der Vorlage reichende Glasröhre mit dem zweiten Schenkel in ein engmündiges Aufnahmegefäß, welches jeden Augenblick die Abnahme des Productes gestattet, also eine fraktionirte Destillation ohne jede Störung zulässt. Die Glasröhre wirkt zugleich als Sicherheitsröhre, so dass bei einiger Aufmerksamkeit jede Gefahr ausgeschlossen ist. Vorlage und Aufnahmegefäß werden durch kaltes Wasser oder Schnee gut gekühlt. Will man das Product zur Prüfung abnehmen, so unterlässt man so lange die Abkühlung der Vorlage, bis der Druck im Apparate das in der Vorlage gesammelte Destillat in das Aufnahmegefäß hinübergetrieben hat. Auf diese Weise beobachtet man, dass die anfänglichen Producte arm sind an Aethylnitrit, aber reicher daran werden, je höher der Siedepunkt des Gemisches in der Retorte steigt.

Gerade das Umgekehrte hat statt bei der Rectification des Destillats, welche getrost aus der echt zinnernen Blase des Dampfapparats geschehen kann. Unerlässlich ist hierbei aber die vollständigste Abkühlung namentlich im Anfang mittelst Schnees und Eises. Die Zinnröhre des Kühlfasses muss mit einer stumpfwinkelig gebogenen Glasröhre, welche auf den Boden der engmündigen, in Schnee oder gestossenem Eis stehenden Aufnahme flasche reicht, durchaus luftdicht verbunden sein. Diese Rectification nimmt nicht den zehnten Theil der Zeit in Anspruch, welche die erste Destillation erfordert hatte. Sie geht so rasch vor sich, dass man namentlich zu Anfang die Arbeit nicht aus dem Auge lassen darf.

Ich komme auf die erste Destillation aus dem Sandbade zurück. Wenn man einen Weingeist von 96 Proc. Tr. anwendet und bis

auf einen sehr geringen Rückstand abdestillirt, so beobachtet man an den fraktionirten Portionen Folgendes: das erste $\frac{1}{10}$ riecht schwach nach Aethylnitrit, lässt blaues Lackmuspapier ungeändert und zeigt ein spec. Gewicht von 0,825. Dieses spec. Gewicht hält unverändert an bei den alsdann folgenden $\frac{4}{10}$, welche bereits stark nach salpetrigsaurem Aether riechen und noch vollständig neutral sind. Dann folgt $\frac{1}{10}$ abermals von 0,825, welches das blaue Lackmuspapier äusserst schwach röthet und reichlich Aethylnitrit enthält. Hierauf folgen $\frac{2}{10}$, welche Lackmus entschieden röthen, zuerst noch 0,825 zeigen, aber allmählich auf 0,860 ansteigen. Der Geruch dieser $\frac{2}{10}$ ist ebenso intensiv, wie jener des vorangegangenen $\frac{1}{10}$. Hierauf folgt $\frac{1}{10}$ von 0,865 spec. Gewicht, stark sauer und kräftig nach Aethylnitrit riechend. Das letzte $\frac{1}{10}$ liess sich nicht mehr aus der Vorlage weiter treiben, zeigte ein spec. Gewicht von 0,975, reagirte stark sauer; der Gehalt von Aethylnitrit war sehr zurückgetreten.

Die erste Destillation im Sandbade pflege ich so weit zu treiben, dass in der Retorte nur etwa 2 Proc. des ganzen Einsatzes zurückbleiben.

Dieser Rückstand ist weingelb, stark sauer und hat ein spec. Gewicht von 1,10. Er enthält keine Salpetersäure mehr, dagegen eine grosse Menge Oxalsäure, soz war, dass es sich lohnt, ihn mit Aetzammoniak zu übersättigen und oxalsaures Ammoniak daraus darzustellen.

Wird dieser Rückstand in Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht, wozu gewöhnliches Scheidewasser dienen kann, gegossen, so erfolgt eine heftige Einwirkung und Erhitzung unter stürmischer Entwicklung von Untersalpetersäure. Man muss diese Einwirkung in einem geräumigen Glasgefässe und entweder im Freien oder im gut ziehenden geschlossenen Raume vornehmen. Nach Beendigung der stürmischen Reaction erscheint die Salpetersäure grasgrün gefärbt, und nach mehrwöchentlicher Beiseitestellung gewahrt man auf dem Boden der Flasche ansehnliche, farblose klinorhombische Tafeln von Oxalsäure, welche durch Abwaschen und Umkrystallisiren rein dargestellt werden kann.

Das von den Oxalsäuretafeln abgegossene Scheidewasser wird bei anhaltendem Erwärmen wieder farblos.

Das rectificirte Präparat reagirt vollständig neutral. Es beginnt mit 0,835 überzugehen, setzt über 0,840 und 0,845 nach 0,850 fort, wobei es verharret, und die Rectifikation dann plötzlich aufhört.

Die Kalkulation der Darstellung beweist, dass man diese Arbeit im pharmaceutischen Laboratorium bei einigermaassen bedeutendem Verbräuche mit Nutzen vornimmt.

Entbitterung der Lupinen nach den Methoden von Dr. Kellner in Tokio (Japan) und Dr. F. Bente-Ebstorf.

Von Dr. G. Baumert in Halle a. Saale.

In meiner Mittheilung¹: Ueber den Bitterstoff, das Icterogen und Lupinotoxin der Lupinen hatte ich das Entbitterungsverfahren des Herrn Dr. Kellner in die Gruppe derjenigen Methoden gestellt, welche „eine Zerstörung der Alkaloïde durch hohe Temperatur bezwecken“ und zwar in diesem Falle „durch Dämpfen mit Wasser unter Druck“. Daran knüpfte ich die Bemerkung: „Nach meinen Erfahrungen ist es nicht möglich, die Alkaloïde auf solche Weise zu beseitigen; in nach Kellner's Verfahren entbitterten Lupinen fand ich die Alkaloide qualitativ und quantitativ unverändert wieder.“

Diese Angaben berichtigt² nun Herr Dr. Kellner dahin, dass es sich bei seinem Verfahren um Auslaugung der Alkaloïde und des Icterogens mit kaltem Wasser handelt, zu welchem Zweck die Lupinenkörner vorher 24 Stunden eingequellt, dann 1 Stunde (ohne Druck) gedämpft oder einfach gekocht werden. Das punktum saliens ist: Tödtung der aufgequollenen Körner.

Ich bedauere aufrichtig, durch die weiter unten angedeuteten Umstände veranlasst worden zu sein, das Entbitterungs-Verfahren des Herrn Dr. Kellner unzutreffend classificirt und beurtheilt zu haben. Hätte sich Herr Dr. Kellner auf die Richtigstellung meines Irrthums in Bezug auf seine Entbitterungsmethode beschränkt, so würde ich diese Angelegenheit, ohne noch ein Wort hinzuzufügen, als erledigt ansehen können. Die Ausführungen des Hrn. Dr. Kellner sind jedoch (ich gebe gern zu: völlig unabsichtlich) geeignet, die Art und Weise meines Arbeitens in ein eigenthümliches Licht zu setzen. Der Leser der in Rede stehenden „Berichtigung“ des Herrn Dr. Kellner kann kaum etwas anderes glauben, als dass ich

1) Dieses Archiv 1886, Heft 2.

2) Ebenda Heft 20, p. 900.