

den durch Wasser die oxalsuren Alkalien, schliesslich mit verdünnter Salzsäure das Calciumoxalat gelöst. Die ersten alkoholischen Auszüge lassen nach dem Verdampfen und nochmaligem Lösen der Rückstände in absolutem Alkohol auf Zusatz einer mit Essigsäure angesäuerten Calciumchlorid- oder Calciumacetatlösung meist reinen oxalsuren Kalk fallen. Aus dem Verdunstungsrückstand der wässrigen Lösungen kann die Oxalsäure mit Salzsäure und Alkohol extrahirt, respective das Kali bestimmt werden. Die salzsauren Calciumoxalatlösungen lassen beim Uebersättigen mit wenig überschüssigem Ammoniak einen bräunlichen Niederschlag fallen, welcher nach dem Decantiren an verdünnte Essigsäure Phosphate und viel organische Substanz abgibt. Derselbe wird schliesslich mit Alkohol gewaschen, nach dem Lösen in Salzsäure nochmals gefällt und zuletzt am besten durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt.

4. Blausäure, Cyankalium und ätherisches Bittermandelöl. Als beste Methode zur quantitativen Abscheidung der Blausäure empfiehlt Verfasser die Untersuchungsobjecte mit Weinsäure anzusäuern, mit 90procentigem Alkohol zu mischen und das Ganze im Luftstrom so zu destilliren, dass das Destillat in concentrirter Silberlösung aufgefangen wird. Die Untersuchung der Muskeln scheint Bischoff, entgegen den Anschauungen Sokoloff's, bei Cyanvergiftung von untergeordneter Bedeutung. Bei acuter Cyanvergiftung geht Cyanwasserstoff nicht in den Urin über; abgesehen von dem Magen- und Darminhalte wurde der grösste Cyanwasserstoffgehalt im Blute angetroffen.

Nachweis des Morphins in Leichentheilen. Bei Versuchen, welche unter Wilh. Marmé's Leitung von H. Warnecke angestellt worden sind*) zeigte sich, dass Pepsin in 0,2 % Salzsäure enthaltenden Lösungen, sowie Pankreatin in schwach alkalischer Lösung das Morphin nicht wesentlich zersetzen. Nach vielwöchentlicher Einwirkung der genannten Agentien im Brütöfen auf Lösungen, welche sowohl Morphin allein, als Morphin und Chinin enthielten, konnte ersteres durch Ammoniummolybdat enthaltende Schwefelsäure (Fröhde-Buckingham'sches Reagens) noch nachgewiesen werden; selbst nach Monaten gaben diejenigen Lösungen, welche reichlich Schimmelbildung angesetzt hatten, eine sehr schwache Morphinreaction, die bei den schimmelfreien Lösungen jedoch ganz deutlich erhalten werden konnte. Pepsin und

*) Pharm. Ztg. 28, 334.

Pankreatin üben demnach während langer Zeit keinen wesentlichen Einfluss auf das Morphin aus. *) Wie andere Alkaloide widersteht auch das Morphin innerhalb faulender thierischer Theile lange Zeit der Zersetzung. Marmé konnte in 100 g zerhackter Schweineleber, welche mit 0,01 g Morphinhydrochlorid (in wässriger Lösung) versetzt und 8 Wochen unter steter Erneuerung des verdunstenden Wassers im offenen Becherglase im Brütöfen gestanden hatte, Morphin noch mit aller Sicherheit constatiren.

Nach einer sehr zeitraubenden vergleichenden Untersuchung über die verschiedenen Methoden des Morphinnachweises hat Verfasser als besten Weg das Morphin in thierischen Sekreten aufzufinden die Untersuchung des Harnes **) nach folgendem Gange erprobt:

Der zu untersuchende Harn wird, nachdem Farbe, Quantität, spezifisches Gewicht und Reaction notirt sind, wenn er eiweissfrei (***) ist, mit verdünnter Salzsäure (1 : 4) versetzt, so dass er deutlich sauer reagirt und, falls sehr grosse Quantitäten zu untersuchen sind, in verschiedenen Schalen zu Portionen von höchstens je 300 cc vertheilt, auf dem

*) Dasselbe gilt nach Warnecke's Versuchen von Narcotin, Atropin, Strychnin, Veratrin, Colchicin.

**) Speichel und Magensaft können mit dem vielfachen Volumen Spiritus gefällt und dann weiter nach dem unten für Harn angegebenen Gange behandelt werden. Blut wird mit seinem gleichen Gewicht kalt gesättigter Glaubersalzlösung versetzt, mit Essigsäure angesäuert, kurze Zeit gekocht, aus Filtrat und Waschwassern das Glaubersalz auskrystallirt und nach dem Abkühlen mit Spiritus vollständig ausgefällt, die Fällung mit Spiritus ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser von Spiritus befreit und der saure wässrige Rückstand mit Amylalkohol weiter behandelt.

Leber, Lunge, Niere, Hirn vergifteter Thiere werden fein zerhackt, mit salzsäurehaltigem Wasser warm extrahirt, unter Auspressen colirt und die Colatur wie Harn, jedoch mit dem Unterschiede behandelt, dass der von Spiritus befreite, saure, wässrige Rückstand vor dem Filtriren mit einer Mischung aus gleichen Theilen Aether und Chloroform ausgeschüttelt, sodann in der angegebenen Weise weiter verfahren wird. Geformte Dejectionen werden bei 50—60° C. im Luftbade rasch getrocknet, gepulvert, mit salzsäurehaltigem Spiritus extrahirt, mit Spiritus gründlich ausgewaschen, die Filtrate nach Zusatz von Wasser verdunstet, der wässrige Verdunstungsrückstand nach völliger Abkühlung filtrirt, mit Chloroform und Aether ausgeschüttelt etc.

***) Wenn der Harn reich an Eiweiss ist, wird derselbe vor der Untersuchung auf Morphin nach Pernum's Vorgang mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Glaubersalzlösung und Essigsäure behandelt. Diabetische Harne werden wie gewöhnliche behandelt.

Wasserbade bei niederer Temperatur möglichst rasch auf $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ seines Volumens mit der Vorsicht eingedampft, dass während des Einengens nichts an der Schalenwand oberhalb des Flüssigkeitsniveau's eintrocknet. Der Rückstand muss ganz dünnflüssig sein und wird, nachdem er völlig erkaltet ist, nach und nach und, um ein harziges Zusammenballen des entstehenden Niederschlags zu vermeiden, unter fleissigem Umrühren mit kleinen Portionen Spiritus von 0,83 spec. Gew. so lange versetzt, bis der letztere in einer geklärten Portion keine Trübung mehr veranlasst. Nach 24 Stunden wird der flüssige Theil auf ein mit Spiritus angefeuchtetes Filter gebracht und der flockige oder krümelige Niederschlag mit frischem Spiritus wiederholt durchgerührt und auf dasselbe Filter gebracht und schliesslich Schale und Filter noch mit frischem Spiritus gut ausgewaschen. Hat der Niederschlag sich in der Schale harzig festgesetzt, so wird er in wenig heissem Wasser gelöst, nach völliger Abkühlung wieder mit Spiritus vorsichtig ausgefällt, filtrirt und das Filtrat mit dem ersten vereinigt. Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade in offener Schale wieder mit der Vorsicht, dass nichts an der Schalenwand oberhalb der Flüssigkeit eintrocknet, von Spiritus völlig befreit, nöthigenfalls wird etwas Wasser zugesetzt. Der saure, wässrige Rückstand bleibt einige Zeit stehen, um ihn später von etwa gebildeten Ausscheidungen abzufiltriren, wobei Schale und Filter stets gut nachzuwaschen sind. Das Filtrat wird in kleinem Becher auf 60° — 70° erwärmt, in einen Scheidetrichter gebracht, der Becher mit heissem Wasser nachgespült und dieses mit ersterem vereinigt. Das Ganze schüttelt man nun wiederholt mit frischen Quantitäten heissem Amylalkohol von 80° — 90° C. aus, bis letzterer sich nicht mehr erheblich färbt. Zweckmässig lässt man die Flüssigkeiten im Scheidetrichter nach jeder Ausschüttelung völlig erkalten, damit eine möglichst vollständige Scheidung eintritt. Die möglichst entfärbte, saure, wässrige Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade erwärmt, mit Ammoniumhydroxyd schwach alkalisch gemacht und nun wieder im Scheidetrichter mit heissem Amylalkohol wiederholt und anhaltend geschüttelt. Sogleich nach der Scheidung der beiden Flüssigkeiten lässt man die untere wässrige Schicht bis auf einen kleinen Rest ablaufen und den übrigen Inhalt des Scheidetrichters sich während 3—6 Stunden klären. Dann erst lässt man den wässrigen Theil vollständig ablaufen und filtrirt den Amylalkohol durch ein getrocknetes, kleines Filter, um den letzten Rest von Wasser wegzunehmen. Der filtrirte Amylalkohol färbt sich bei sofortigem Verdunsten auf dem

Wasserbade häufig grün und blau, was mit einer Zersetzung von Morphin verbunden ist. Um der letzteren zuvorzukommen, schüttelt man den Amylalkohol mit heissem Wasser, welches etwas Salzsäure enthält, lässt klären, trennt die wässrige Flüssigkeit und schüttelt den Amylalkohol noch wiederholt mit neuen Portionen Wasser, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt. Die vereinigten wässrigen Auszüge kann man auf dem Wasserbade einengen und, falls sie sich dabei färben, wieder wie vorher mit Amylalkohol reinigen, dann vorsichtig ammoniakalisch machen und schliesslich mit heissem Amylalkohol ausschütteln. Letzterer lässt sich nun in verschiedenen Porzellanschälchen, ohne dass Verfärbung eintritt, anfangs auf dem Wasserbade, später bei gewöhnlicher Temperatur verjagen. Der Rückstand muss farblos sein, so dass die Identitätsreactionen sich ohne Weiteres damit anstellen lassen.

Die detaillirt angegebenen Vorsichtsmaassregeln sind sorgfältig inne zu halten. Auch E. Scheibe*) hat einen ähnlichen Weg zur Reinigung des Morphins aus Leichentheilen angegeben, ich begnüge mich jedoch, hier auf das Original aufmerksam zu machen.

Im käuflichen Amylalkohol hat Ludwig Haitinger**) bis zu 0,1 % Pyridin und andere Basen gefunden. Diese Mengen sind gross genug, um bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen das Urtheil der Experten zu trüben;***) der für solche Untersuchungen verwendete Amylalkohol sollte daher stets durch Ausschütteln mit Säure gereinigt sein. Ich bemerke hierzu, dass ein solches Ausschütteln mit Säure allein nicht genügt, der für gerichtliche Untersuchungen, und besonders zur Extraction des Morphiums verwendete Amylalkohol vielmehr stets noch durch erneute Destillation kurz vor dem Gebrauch gereinigt werden muss. Geschieht dies nicht, so findet man häufig eine Jodsäure stark reducirende Substanz in den auf Morphin zu prüfenden Rückständen, deren Anwesenheit wenigstens den Werth der Jodsäure-Reaction des Morphiums illusorisch macht. W. L.

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **22**, 49.

) Monatshefte für Chemie **3, 688.

***) Ueber eine weitere, namentlich bei Anstellung physiologischer Versuche zu berücksichtigende Fehlerquelle vergl. G. Bergeron und L'Hôte (Comptes rendus **91**, 390). Die Autoren machen hauptsächlich auf die toxische Wirkung des Amylalkohols aufmerksam, welche sich störend geltend macht, wenn noch Spuren desselben in den physiologisch zu prüfenden Verdunstungsrückständen zurück geblieben sind.