

Bleichromat aus. Dieses wird nach etwa einer halben Stunde auf das früher benutzte Asbestfilter abfiltriert. Man wäscht dieses zuvor noch einmal gründlich mit Wasser aus, feuchtet es mit etwas Natriumazetatlösung an, filtriert hierauf unter schwachem Saugen den Niederschlag ab und wäscht mit verdünnter Natriumazetatlösung aus. Nach Beseitigung des Filtrats löst man das Bleichromat in etwas warmer verdünnter Salzsäure und wäscht das Filter kurz mit Wasser nach. Das gelöste Bleichromat wird nach Zusatz einiger Körnchen Kaliumjodid in üblicher Weise maßanalytisch mittels verdünnter Natriumthiosulfatlösung (3,6 g in 1 Liter) ermittelt. Die Thiosulfatlösung wird gegen eine Lösung von 0,7103 g Kaliumpyrochromat in 1 Liter gestellt; 1 ccm dieser letzteren entspricht 1 mg Bleion.

Die gesamte Arbeit lässt sich in der Regel binnen 3 Stunden zu Ende führen; Eisen- und Manganion stören nicht, Zink- und Kupferion erhöhen mitunter die Zeitdauer der Analyse ein wenig, beeinflussen aber die Genauigkeit der Ergebnisse fast gar nicht.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über Alkaloid-Reaktionen mit Perhydrol berichtet Ed. Schaer¹⁾. Vor längerer Zeit schon hat E. Springer²⁾ Beobachtungen über die Wirkung sowohl des Reagenses von Caro (einer Lösung von Ammoniumpersulfat in konzentrierter Schwefelsäure), als auch einer Mischung von Wasserstoffperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure auf Alkaloide angestellt, um möglicherweise charakteristische Reaktionen dieser Basen festzustellen; diese Versuche hatten nur einen geringen positiven Erfolg. Inzwischen hat E. Merck aber das konzentriertere, chemisch reine Perhydrol mit einem Gehalt von 30 % Wasserstoffperoxyd in den Handel gebracht, und Schaer hat die Versuche Springer's unter Benutzung des stärkeren Reagenses wiederholt. Das Reagens stellt man dar durch vorsichtiges Mischen von 1 Raumteil Perhydrol mit 10 Raumteilen reiner Schwefelsäure; für einzelne Versuche und für kleine Serien einiger

¹⁾ Archiv d. Pharmazie 248, 458.

²⁾ Beiträge zur analytischen und toxikologischen Chemie der Alkaloide. Inaugural-Dissertation, Strassburg 1901, S. 47.

weniger Versuche muss man das Gemisch jedesmal frisch herstellen. Die Reaktionen führt man mit etwa einem Kubikzentimeter des gut abgekühlten Reagensgemisches und 5—10 mg der zu untersuchenden Körper in einem Porzellanschälchen aus. Aus den Versuchen von Schaefer geht folgendes hervor: Eine nicht geringe Anzahl von Alkaloiden liefert mit Perhydrol-Schwefelsäure keinerlei Färbungen, sei es, dass man das Reagens allein oder nach Zusatz kleiner Mengen kolloidaler Platinlösung anwendet. Dahin gehören Atropin, Kokaïn, Koniin, Akonitin und Pilocarpin; ebenso verhalten sich einige Glykoside und Bitterstoffe, wie namentlich Digitoxin, Digitalin und Santonin, indifferent, oder es tritt nur die grünlichgelbe oder hellorangelgelbe Färbung auf, welche die erwähnten Digitalisglykoside nach ihrer Mischung mit reiner Schwefelsäure geben. Im allgemeinen kann man sagen, dass die Pflanzenbasen, welche mit Perhydrol-Schwefelsäure stärkere Färbungen hervorrufen, mit wenigen Ausnahmen solche sind, die, wie zum Beispiel Strychnin und Morphin, auch mit anderen Oxydationsmitteln in Verbindung mit Schwefelsäure charakteristische Farben erzeugen. Erwähnenswert ist das Verhalten des Chinins, welches bekanntlich in schwefelsaurer Lösung mit keinem der bei Alkaloidreaktionen üblichen Oxydationsmittel Färbungen hervorruft, sondern nach vorheriger Behandlung mit gewissen Oxydationsmitteln (wie Chlor, Brom, Hypochloriten in saurer Lösung, Kaliumchlorat und Schwefelsäure) erst nach Übersättigung mit Ammoniak die bekannte Thalleiochinreaktion erzeugt. Bringt man eine sehr geringe Menge Chinin oder eines seiner Salze mit Perhydrol-Schwefelsäure zusammen, so entsteht eine intensiv zitronengelbe Färbung; diese Reaktion eignet sich ebensogut als empfindlicher Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd. Führt man den Versuch in der Weise aus, dass man vor dem Zusatz von Chinin zu der Perhydrol-Schwefelsäure eine kleine Menge Ferricyankalium zufügt, so tritt eine tief orangerote Färbung auf. Wie das Chinin verhält sich auch das isomere Chinidin, während Cinchonin und Cinchonidin keinerlei Färbungen hervorrufen. Die Reaktion des Chinins und Chinidins mit Perhydrol-Schwefelsäure kann neben der Thalleiochinreaktion als Identitätsreaktion dieser Basen gelten. Strychnin gibt mit Perhydrol-Schwefelsäure, der man eine geringe Menge kolloidaler Platinlösung zugefügt hat, langsam, meist erst nach einigen Stunden, eine schwach purpurrote, äusserst beständige Färbung. Bruzin erzeugt mit dem Reagens eine intensiv rötlichgelbe, nach vorherigem Zusatz von etwas kolloidaler Platinlösung

mehr orangerote Färbung. Die Opiumalkaloide, namentlich Morphin, Kodein, Narkotin, Narzein und Papaverin, verhalten sich gegen Perhydrol-Schwefelsäure so, dass sie, auch bei Gegenwart von etwas Platinlös., orangerote bis purpurrote, zum Teil auch nur dunkelbraungelbe Färbungen liefern, die sehr unbeständig sind. Berberin färbt sich mit dem Reagens dunkel kirschrot, die Farbe geht allmählig in braunrot über. Hydrastin erzeugt eine intensiv schokoladenbraune Färbung, die unter dem Einfluss von wenig kolloidaler Platinlösung besonders rasch und intensiv eintritt. Emetin liefert eine starke dunkel orangerote Färbung. Das Nikotin gibt mit dem Perhydrol-Reagens eine dem Hydrastin ähnliche, dunkel schokoladenbraune Färbung. Zum Nachweis von Koffein oder Theobromin kann man gleichfalls mit Vorteil Perhydrol anwenden; verdampft man kleine Mengen dieser Alkaloide mit einer Mischung von reiner Salzsäure und etwas Perhydrol, am besten unter Zusatz von wenig kolloidaler Platinlösung, in einem Schälchen auf dem Wasserbade, so hinterbleibt der bekannte hell zwiebelrote Rückstand, der bei Berührung mit Ammoniak die purpurrote Färbung annimmt; die Reaktion tritt bei diesem Verfahren sehr sicher und regelmäßig ein, weil durch Einwirkung von Perhydrol auf Salzsäure sich das Chlor im statu nascendi bildet, während bei Behandlung und Verdunstung mit Chlor- oder Bromwasser häufig eine allzu rasche Verflüchtigung des Halogens erfolgt. Behandelt man Chinin und Chinidin in der eben angegebenen Weise mit Salzsäure und Perhydrol, so liefert der Verdampfungsrückstand mit Ammoniak unter gewissen Bedingungen die grüne Thalleiochinreaktion, während in der Mehrzahl der Fälle die Reaktion ausbleibt; der Grund dieses Verhaltens der Chinabasen gegen das Reagens bedarf noch der Aufklärung.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Eine Mikroanalyse des Zuckers im Blut hat L. Michaelis¹⁾ ausgearbeitet. Das Prinzip dieser Methode ist 1. Enteiweissung des Vollblutes durch Kombination der Hitzekoagulation und der Adsorption durch Eisenhydroxyd; die notwendige Verdünnung des Blutes wird da-

¹⁾ Biochem. Zeitschrift **59**, 166.