

trocknet worden, mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auskochen und controliren, ob durch diese noch etwa Substanzen, z. B. Kautschouk oder dergl. in Lösung gebracht werden (§ 127).

IV.

Untersuchung der in absolutem Alkohol löslichen Substanzen:

Harze, Gerbsäuren, Bitterstoffe, Alkaloide, Glycosen etc.

§ 47. Der Rückstand des Untersuchungsobjectes, welcher bereits mit Petroläther und Aether erschöpft wurde (conf. § 36), wird wieder vom Filter genommen, bei Zimmertemperatur getrocknet und nun mit soviel absolutem Alkohol übergossen, dass auf je 1 g des ursprünglich benutzten Objectes 10 CC. des Alkohols kommen. Wiederum wird ca. 5—7 Tage hindurch macerirt, dann der etwa verdunstete Alkohol ersetzt, nochmals gut durchgemischt und durch das bei den früheren Filtrationen benutzte Filter gegossen, wobei nach Möglichkeit eine Verdunstung vermieden werden muss. Von dem Filtrate wird eine gemessene Menge, etwa 10 CC, in tarirter Platinschale verdunstet, bei 110° getrocknet, bis constantes Gewicht eingetreten ist, und gewogen. Nach dem Wägen wird der Rückstand verbrannt, um vorhandene Aschensubstanzen von dem Resultate der ersten Wägung in Abzug bringen zu können. Nachdem solchergestalt eine summarische Bestimmung der in Petroläther und Aether unlöslichen, in Alkohol löslichen Bestandtheile des Objectes vorgenommen worden, kann auch hier der Filtrerrückstand durch abs. Alkohol ausgewaschen und der Waschalkohol mit dem Reste des früher erhaltenen Filtrates concentrirt werden, was man zweckmässig in einer Kochflasche durch Destillation bei Luftverdünnung vornimmt. Den letzten Rest der Flüssigkeit bringt man in eine Glasschale und lässt über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur austrocknen.

§ 48. Den so erhaltenen Trockenrückstand behandelt man zunächst mit einer gemessenen Wasserquantität. Um die Menge des Antheiles, welcher sowohl in dieser Flüssigkeit wie in Alkohol löslich ist, zu erfahren, verdunstet man einen gleichfalls genau abgemessenen Theil des Wasserauszeuges und wägt den bei 110° bis zu constantem Gewicht getrockneten Rückstand.

Der Rest des Wasserauszeuges wird zu den in §§ 49, 50 und 70 beschriebenen Versuchen verwendet; was sich in Wasser nicht löst, wird einigemal mit ammoniakhaltigem Wasser (1:50) behandelt so lange, als dieses etwas aufnimmt. Den Ammoniakauszug kann man unter Zusatz von etwas überschüssiger Essigsäure eindampfen, den Rückstand mit wenig Wasser auf ein tarirtes Filter bringen, auswaschen, trocknen und wägen. Die bräunlichen Massen, welche hier erhalten werden, sind in der Regel als Phlobaphene (§ 108,

siehe auch §§ 160 und 163) in Rechnung zu bringen, welche einer Zersetzung von Gerbsäure entstammen. Der in ammoniakhaltigem Wasser unlösliche Antheil wird wieder über Schwefelsäure getrocknet und kann dann in ähnlicher Weise wie die in Aether löslichen Harze untersucht werden (conf. §§ 39—45, desgl. §§ 145 und 146). Hätte man Ursache, an die Gegenwart eines in Aether unlöslichen, in Alkohol löslichen Alkaloides zu denken, so könnte man nach der Behandlung mit ammoniakhaltigem Wasser auch noch eine solche mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser vornehmen (siehe über Alkaloide §§ 55 ff., 63 ff. und 171 ff.).

Untersuchung der Gerbsäuren.

§ 49. Einen Theil des mit reinem Wasser aus dem Alkohol-extracte gewonnenen Auszuges versetze man, falls Eisenoxyduloxylösungen den Auszug blauschwarz färben und Leimlösung in demselben Niederschläge veranlasst, so lange mit Bleiacetat, als dieses einen Niederschlag bewirkt. Letzterer wird sogleich auf einem tarirten Filter abfiltrirt, nicht zu lange (3—4 mal) mit (je 3—5 CC.) Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen (§ 52 I). Der Niederschlag wird sodann vom Filter genommen, dieses mit Ammoniumnitrat in einen Porzellantiegel gebracht und verbrannt, später auch der Niederschlag verbrannt und schliesslich auf dem Gebläse bis zu constantem Gewicht geglüht. Das Gewicht des dann gewogenen Bleioxydes wird von dem früher ermittelten Gewichte des Bleiniederschlages abgezogen, der Rest als Gerbsäure oder durch Bleioxyd fällbarer Bitterstoff oder durch Bleioxyd fällbare Pflanzensäure (§ 80) notirt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage nebst Waschwasser wird nach § 70 weiter verwerthet.

§ 50. Mit einem anderen gleichgrossen Theile des Wasser-auszuges, von § 48 verfährt man ähnlich, ersetzt aber das Bleiacetat durch neutrales Kupferacetat (§ 52 II). Auch hier ist in ähnlicher Weise das Gewicht des Kupferoxydes im Niederschlage zu ermitteln, vom Gesamtgewichte des letzteren abzuziehen. Berechnet sich für beide Versuche die gleiche Menge fällbarer organischer Substanz, so wird man in der Regel ziemlich sicher sein können, dass man nur Gerbsäure gefällt hatte. Differiren beide insofern, als durch Bleiacetat eine grössere Menge organischer Substanz niedergeschlagen worden, wie durch Kupferacetat, so wird man gewöhnlich berechtigt sein, anzunehmen, dass durch ersteres ausser Gerbstoff auch noch andere Substanzen, wie Bitterstoffe oder Säuren, gefällt worden sind, deren Menge sich durch Subtraction des Gewichtes durch Kupferacetat gefällter Substanz vom Gewichte der durch Bleiacetat niedergeschlagenen, annähernd bestimmen lässt. Mitunter wird unter diesen Umständen das Gewicht des durch Kupferacetat gefällten Antheiles einen einigermaßen befriedigenden

Ausdruck für die Menge des Gerbstoffes gewähren (conf. übrigens §§ 52 und 80).

Allerdings darf bei der grossen Verschiedenheit der in der Natur vorkommenden Gerbstoffe nicht überall ein solches Resultat erwartet werden.

§ 51. Als allen Gerbstoffen gemeinschaftliche qualitative Reactionen sind zu erwähnen, dass sie aus wässrigen Lösungen durch Leimlösung, manche Eiweisssubstanzen, Blei- und Kupferacetat, Zinnchlorür etc. gefällt werden, dass sie, wenigstens beim Erwärmen, aus alkalischer Kupferlösung Oxydul, aus Silber- und Goldlösungen Metall abscheiden, dass sie Eisenoxyduloxydösungen tintenfarben oder dunkelgrün machen und mit Haut Leder geben. Einzelne Gerbstoffe werden auch durch Mineralsäuren, durch Brechweinstein gefällt, desgl. durch Alkaloide; man beobachtet aber nicht selten, dass, wenn in einer Pflanze Gerbstoff und Alkaloid zusammen vorkommen, der betreffende Gerbstoff mit dem Alkaloid derselben Mutterpflanze keine schwerlösliche Verbindung eingeht.

Für die mikrochemische Untersuchung auf Gerbstoffe wird ebenfalls die ersterwähnte Reaction der Eisensalze, desgl. die Eigenthümlichkeit verwerthet, dass die sie führenden Zellen mit Kaliumbichromat rothbraun, mit Anilin violettroth, mit verdünnter Chlorzinkjodlösung (vergl. § 249 Anm.) röthlich oder violett gefärbt werden.

Die grosse Verschiedenheit der Gerbstoffe (§ 159 ff.) macht es überaus schwierig, in Bezug auf ihre Ermittlung allgemeingültige Regeln aufzustellen. Ich habe mich dadurch veranlasst gesehen, durch einige meiner Schüler¹⁾ das Verhalten der wichtigeren Gerbstoffe gegen die zur quantitativen Bestimmung empfohlenen Reagentien prüfen zu lassen. Bevor ich ein kurzes Resumé über die von ihnen erhaltenen Resultate gebe, will ich hier noch die Bemerkung einschalten, dass nach meiner Ansicht im Ganzen die Bestimmung der Gerbstoffe nach Alkohol-extraction, wie ich sie hier empfohlen habe, der Bestimmung nach Extraction mit Wasser vorzuziehen ist. Voraussetzung ist dabei allerdings, dass der Pflanzentheil sehr fein gepulvert war, dass die zu ermittelnde Gerbsäure in alkoholfreiem Aether unlöslich ist, dass der Auszug bei Luftverdünnung destillirt und, wie in § 47 vorgeschrieben, verdunstet worden. Nimmt man Alkohol, der auch schon von Loewe empfohlen worden, zur Extraction der Gerbstoffe, so hat man zunächst den Vortheil, dass Pflanzenschleim (sog. Pectin) und ähnliche Substanzen, welche unter Umständen bei der Bestimmung des Tannins grosse Fehler bedingen, ausgeschlossen sind. Dazu

¹⁾ Vergl. Günther in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1870 p. 161, p. 193, p. 225 und Beitr. z. Kenntniss der in Sumach, Myrobalanen etc. vork. Gerbsäuren Diss. Dorpat 1871.

kommt aber weiter noch der Umstand in Betracht, dass Wasser aus Pflanzentheilen, welche reich an Eiweisssubstanzen sind, oft überhaupt gar nicht alle Gerbsäuren aufnimmt und dass beim Concentriren ihrer Wasserlösungen manche Gerbstoffe sich viel leichter, als beim Eindampfen ihrer Alkoholsolutionen, zersetzen. Es kann allerdings auch wohl vorkommen, dass aus sehr eiweissreichen Pflanzentheilen kalter abs. Alkohol nicht alle Gerbsäure auszieht; ich würde aber in solchem Falle immer noch lieber zum Auskochen der mit abs. Aether zuvor erschöpften Masse, wie zur Extraction mit Wasser schreiten (siehe auch §§ 95 und 162).

Das aber muss hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass man, wo die Gerbsäure durch Alkohol in Lösung gebracht wurde, später den Alkohol vollständig beseitigen muss, weil fast alle folgenden Gerbsäurebestimmungen in Wasserlösung vorgenommen werden müssen, ja weil selbst kleine Beimengungen von Wein-geist zur Wasserlösung oft schon grosse Fehler bedingen können.

§ 52. Sehen wir uns nun einmal die wichtigeren Methoden, welche zur Ermittlung der Gerbsäuren empfohlen worden sind, an.

I. Eine Fällung der Gerbsäure durch neutrales Bleiacetat hat Pribram¹⁾ in Vorschlag gebracht. Nimmt man einen nicht zu grossen Ueberschuss des Fällungsmittels, so ist die Fällung der meisten Gerbsäuren eine ziemlich vollständige, nur bei der Gallusgerbsäure, der Catechu-, Kino- und Kaffeegerbsäure scheint sich, weil das Bleisalz nicht ganz unlöslich ist, ein Theil der Säure der Fällung zu entziehen. Da aber auch die Niederschläge nicht immer von gleichmässiger Zusammensetzung erlangt werden, so dürfte es schwer sein, mit Hülfe einer Titrirung durch Bleilösung die Gerbstoffe zu ermitteln. Ein Theil der Bleiniederschläge (Eichenrinden-, Weidenrindengerbstoff) wird weiter beim längeren Auswaschen durch Wasser derart zerlegt, dass wieder zum Theil Gerbsäure in Lösung geht, diese auch wohl schon tiefergehende Zersetzungen erfährt. Aus allen diesen Gründen habe ich oben empfohlen, aus nicht zu verdünnter Lösung zu fällen, den Niederschlag nicht zu lange auszuwaschen und die Gerbsäure aus dem Glühverlust des zuvor getrockneten Niederschlages zu ermitteln. Eine recht befriedigende Bestimmung wird man in der Regel so z. B. bei Ratanhia-, Tormentill-, Sumach-, Dividivi-, Myrobalanen-, Knoppfern-, Eichenrinden-, Weidenrindengerbstoff und hie und da auch wohl bei Gallusgerbsäure erlangen.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 455 (1866). Vergl. auch Jacobson im Chem.-techn. Repert. Jg. 1866. B. 2 p. 85, Stein in der Schweiz. polyt. Zeitschr. B. 2 p. 169 und Gietl, Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 144 (1872), Schmidt, Zeitschr. d. österr. Apothekervereins, Jg. 12 p. 374 (1874).

II. Kupferacetat wurde durch Sackur¹⁾ in Vorschlag gebracht, um Gerbsäuren niederzuschlagen. Auch hier wurde selten eine constante Zusammensetzung der mit ein und derselben Säure hergestellten Präcipitate beobachtet und auch hier stellte es sich als zweckmässig heraus, aus ziemlich concentrirter Lösung zu fällen und nicht zu lange auszuwaschen, die Bestimmung aber gewichtsanalytisch, wie ich es oben beschrieben habe, auszuführen.

III. Zinnchlorür und Ammoniumzinnchlorür, welche von Riesler-Beunat²⁾ und Persoz³⁾ zur Gerbstoffbestimmung empfohlen worden sind, fällen die meisten Gerbsäuren weniger vollständig, als die beiden ersterwähnten Fällungsmittel. Ausserdem entstehen die Präcipitate langsam; dieselben sind aber meistens von ziemlich gleichmässiger Zusammensetzung. Aus ersteren Gründen wird auch hier die Ermittlung am genauesten ausfallen, wenn man den nicht zu lange ausgewaschenen Niederschlag bei 100° trocknet und wägt, sodann aber mit salpetersaurem Ammon durchtränkt, verbrennt, glüht, das Zinnoxid wägt und wiederum die Gerbsäure aus der Differenz der beiden Wägungen findet. Da der letzterwähnte Vorzug aber die angegebenen Mängel der Bestimmungsweise nicht ausgleichen kann, so habe ich weiter für die hier vorliegenden Zwecke nicht auf die Fällung mit Zinnchlorür reflectirt.

IV. Brechweinstein, der von Gerland⁴⁾ und Koller⁵⁾ zum Titriren des Gerbstoffes empfohlen wurde, wird nur für einige wenige Fälle befriedigende Resultate gewähren, weil selbst bei Zusatz von Salmiaksolution der Moment schwer zu finden ist, wo genügende Mengen des Reagens zugesetzt wurden und weil ein Theil der so entstehenden Gerbsäureniederschläge sich schnell wieder zersetzt. Einige Gerbstoffe (Rhabarbergerbstoff) werden übrigens durch Brechweinstein überhaupt nicht gefällt.

V. Ammoniakalische Lösung von Zinkacetat soll

¹⁾ Gerberzeitung B. 31 p. 32. Siehe auch Wolff in d. Krit. Blättern f. Forst- und Jagdwissensch. B. 44 p. 167, Fleck in Wagner's Jahresber. f. techn. Chem. Jg. 1860 p. 531, Hallwachs in der Zeitschr. für anal. Chem. B. 5 p. 234 (1866).

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie. 2 p. 287 (1863).

³⁾ Traité de l'impression des tissus T. 1 p. 282. Die Methode, welche P. empfiehlt und bei welcher aus dem Volum des Niederschlages die Gerbsäure berechnet werden soll, giebt nach Gauhe (Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 3 p. 130. 1864) und Cech (Stud. über quant. Best. der Gerbsäuren. Inauguraldissertation, Heidelberg 1867) den Gerbsäuregehalt zu hoch an. Ich benutze diese Gelegenheit, um auf die Arbeiten der beiden letztbezeichneten Autoren, welche eine Kritik der wichtigeren Bestimmungsmethoden für Gerbstoffe beabsichtigen, aufmerksam zu machen.

⁴⁾ N. Jahrb. f. Pharm., B. 26 p. 20 (1866).

⁵⁾ Koller hat nach dieser Methode die Gerbsäure der Pomeranzenschalen bestimmt (N. Jahrb. f. Pharm., B. 25 p. 206, 1866).

nach Terreil¹⁾, Carpené²⁾ und Barbieri³⁾ zur Bestimmung der Gerbsäure in der Art angewendet werden, dass letztere durch einen Ueberschuss des Reagens aus kochender Lösung gefällt und nach dem Abkühlen der zuvor durch Eindampfen concentrirten Mischung abfiltrirt wird. Der Niederschlag soll später in Schwefelsäure gelöst und die Gerbsäure dann durch Kamäleon titirt werden. Ich habe hier allerdings zuzugeben, dass einige Gerbsäuren in dieser Weise ermittelt werden können, muss aber darauf aufmerksam machen, dass der Wirkungswerth der in Pflanzen vorkommenden Gerbsäuren, resp. ihrer Zinkverbindungen, gegen Kaliumpermanganat verschieden ist, und dass für manche derselben dieser Wirkungswerth noch aufgesucht werden muss. Zum Theil aus letzteren Grunde hatten wohl die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen der Weingerbsäure nur geringen Werth.

VI. Eisenoxydacetat, combinirt mit Natriumacetat, hat Handtke⁴⁾ zur Bestimmung der Gerbstoffe aus Eichenrinde, Valonnen, Dividivi, Sumach und Catechu benutzt. Nicht geeignet fand er das Reagens zur Fällung der in Rheum, Filexarten, Kaffee u. a. Pflanzen vorhandenen Gerbstoffe, und selbst bei den ersterwähnten fiel die Bestimmung nur bei einer gewissen Concentration, bei der die Niederschläge 45,8% Eisenoxyd enthalten sollen, befriedigend aus.

Noch weniger verwerthbar wird die colorimetrische Untersuchung Wildensteins⁵⁾ sein, bei welcher die Intensität der auf mit Eisenoxycitrat getränktem Papier beobachteten Flecken einen Ausdruck für die in einer Lösung vorhandene Gerbsäuremenge abgeben soll.

VII. Dass man bei manchen Gerbsäure enthaltenden Pflanzentheilen eine für technische Zwecke befriedigende Ermittlung der ersteren durch Titiren mit Kaliumpermanganat erreichen kann, haben Monier⁶⁾, Cech⁷⁾, Löwenthal⁸⁾ u. A. gezeigt. Ziemlich alle Autoren sind aber darin einig, dass bei Untersuchung von Pflanzenauszügen nur dann auf diesem Wege ein befriedigendes Resultat erlangt werden kann, wenn man in stark verdünnter Lösung (ca. 1—400) titirt und dabei auf vollständige Oxydation verzichtet. Löwenthal u. A. haben gezeigt, dass man zweckmässig in folgender Weise verfährt. Die zu untersuchenden Auszüge werden mit einer bekannten Menge von Indigocarminlösung, deren Wirkungswerth gegen Kaliumpermanganat zuvor ermittelt wurde, gemengt. Die Mischung wird dann so lange mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die blaue

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., B. 13 p. 243 (1874).

²⁾ ib. B. 15 p. 112 (1876).

³⁾ ib. B. 16 p. 123 (1877). Siehe auch Kathreiner ib. B. 18 p. 113 (1879).

⁴⁾ Journ. f. pr. Chem., B. 81 p. 345.

⁵⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., B. 2 p. 137 (1863).

⁶⁾ Compt. rend. T. 46 p. 447.

⁷⁾ a. a. O.

⁸⁾ Journ. f. pr. Chem. B. 81 p. 150.

Indigofärbung einer grünen Platz gemacht hat. Durch zuvorige Controleversuche mit gewogenen Mengen der reinen Gerbsäure muss der Wirkungwerth derselben gegen das Reagens festgestellt werden. Bei seinen Controleversuchen hat Günther ermittelt, dass je 16 Th. Sauerstoff aus dem Hypermanganat oxydiren 32,5 Th. Gallusgerbsäure, 33 Th. Sumachgerbsäure, 25 Th. (5,54) Catechugerbsäure, 24 Th. (5,32) Catechusäure¹⁾, 28 Th. Kinogerbsäure, 34—37 Th. Ratanhiagerbsäure, 35 Th. Tormentillgerbsäure, 34 Th. Kaffeegerbsäure, 32 Th. Eichenrindengerbsäure.

In den Eichenrinden hat Neugebauer mittelst Kaliumhypermanganat die Gerbsäure derart bestimmt, dass er von der Fähigkeit der Thierkohle, Gerbstoff aus Wasserlösung völlig zu absorbiren, Gebrauch machte. Der betreffende Auszug wurde von ihm in zwei gleiche Theile getheilt. In einem Theile wurde direct mit Kamäleon titirt, im anderen nach Absorption mittelst Thierkohle. Aus der Differenz beider Bestimmungen berechnete er den Gerbstoff, indem er annahm, dass die Substanzen, welche in der mit Thierkohle behandelten Flüssigkeit wirkten, fremde Körper waren. Löwenthal (siehe später) titirt einen Theil der Flüssigkeit direct, einen anderen Theil, nachdem er aus demselben durch Leim die Gerbsäure niedergeschlagen hatte (XII). Der Kamäleonverbrauch der zweiten wird von dem der ersten Bestimmung abgezogen und aus dem Rest die Gerbsäure berechnet.

Hätte man in ein und derselben Lösung Gallussäure und Gerbsäure oder Catechin und Catechugerbsäure, so könnte man annähernde Bestimmungen beider nach Löwenthal erreichen (siehe auch § 164 ff.). Der von letzterem zugesetzte Leim bewirkt nur geringen Fehler, welcher wohl meistens unberücksichtigt bleiben kann.

VIII. Löwenthal³⁾ hat in ähnlicher Weise wie mit Kaliumhypermanganat auch mit Chlorkalk bei Gegenwart von Indigocarmin die Gerbsäuren titirt, die Resultate der Bestimmung fallen aber leicht wegen gleichzeitig anwesender Beimengungen zu hoch aus.

Ueber die Vorschläge von Commaille⁴⁾ und Millon⁵⁾, die durch Gerbsäure bewirkte Reduction der Jodsäure zur quantitativen Bestimmung ersterer auszunutzen, hat sich schon Cech⁶⁾ ungünstig ausgesprochen.

¹⁾ Hier in den Angaben für Catechugerbsäure und Catechusäure liegt ein Rechenfehler vor, falls man denselben corrigirt, so ergeben sich die in Klammern daneben gesetzten Zahlen. Bei einer Revision, welche Lehmann (Vergl. Unters. einiger Catechu- und Gambir-Proben⁴⁾. Diss. Dorpat 1880) ausführte, fand dieser den Wirkungwerth von 16 O = 5,14 Catechugerbsäure und = 4,84 Catechin.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 10 p. 1 (1871).

³⁾ a. a. O.

⁴⁾ Compt. rend. T. 59 p. 599 (1864).

⁵⁾ Annal. de Chim. et de Phys. 3 Ser. T. 12 p. 26.

⁶⁾ a. a. O.

Die Entfärbung, welche eine Jodlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat durch Gerbsäure erfährt, rath Jean¹⁾ zur Bestimmung der letzteren zu benutzen. Er giebt an, dass 1 Th. Galläpfelgerbsäure 4 Th. Jod entfärben soll und behält sich vor, auch über den Wirkungswerth anderer Gerbsäuren Versuche anzustellen. Dass auch Gallussäure Jod entfärbt, giebt Jean zu; er rath, wo beide vorhanden sind, zunächst eine summarische Bestimmung auszuführen und später in einer zweiten Portion der Flüssigkeit, nachdem durch Gelatine oder Haut die Gerbsäure beseitigt wurde, die Gallussäure allein zu ermitteln. Die Gerbsäurelösung, welche zur Titrestellung verwendet wird, soll 1 Th. auf 1000 Th. Wasser enthalten. Vor dem Titriren sollen auf je 10 CC. derselben 2 CC. 25 procentiger Lösung kryst. Natriumcarbonates zugesetzt werden. Auch hier muss hervorgehoben werden, dass auch viele andere organische Verbindungen ähnlich wie Gerbsäure wirken.

IX. Den Umstand, dass Gerbstoff bei Gegenwart von Kalihydrat schnell Sauerstoff der Luft absorbirt, hat Mittenzwey²⁾ zur Ermittlung des ersteren benutzt. Für die Pflanzenanalyse wird auch diese Methode in den meisten Fällen nicht verwerthet werden können. Dass sie auch selbst mit den gewöhnlich benutzten Gerbsäuren keine befriedigenden Resultate liefert, hat schon Cech gezeigt.

X. Keine guten Resultate haben die meisten Bearbeiter ferner bei Anwendung der von Wagner³⁾ proponirten Titrirung mit Cinchoninsulfatlösung erhalten, bei welcher essigsäures Rosanilin als Indicator benutzt werden soll. Fast alle, welche die Methode controlirt haben, fanden, dass die Voraussetzung, Rosanilin färbe erst dann die Flüssigkeit roth, nachdem alle Gerbsäure durch Cinchonin niedergeschlagen worden, nur bei einzelnen Gerbsäuren zutrifft, nicht aber bei allen. Wenn man an dem Eintritt rother Färbung in der Gerbsäurelösung das Ende der Reaction erkennen soll, so ist gezeigt worden, dass dieser bei einzelnen Gerbstoffen schon dann wahrgenommen wird, wenn noch lange nicht aller Gerbstoff gefällt wurde. In manchen Fällen würden sich wohl durch Cinchonin bessere Erfolge erreichen lassen, wenn man mit einem Ueberschuss desselben die Gerbsäure fällt, filtrirt und den Cinchoninüberschuss durch Kaliumquecksilberjodid rücktitrirt; so hat Clark z. B. im Thee die Gerbsäure bestimmt. (Siehe § 65).

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 16 p. 123 (1877).

²⁾ Journ. f. pr. Chem. B. 91 p. 81 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 3 p. 484 (1864). Siehe auch Terreil in der Zeitschr. des österr. Apothekervereins. Jg. 12 p. 377 (1874).

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie. B. 5 p. 1 (1866). Siehe auch Salzer ib. B. 7 p. 70 (1868), Büchner ib. p. 139, Clark im Americ. Pharm. Journ. Vol. 48 p. 558 (1876).

XI. Sehr häufig macht man bei der Gerbstoffbestimmung von dem Verhalten des Leims und der Haut gegen Gerbsäure Gebrauch. Die Bestimmung kann entweder in der Weise ausgeführt werden, dass man die Gewichtszunahme feststellt, welche ein gewogenes Stück Haut, die zuvor von den in kaltem Wasser und in Petroläther löslichen Substanzen befreit wurde, bei längerem Liegen in einer Gerbsäurelösung erfährt, oder dass man die Differenz des specifischen Gewichtes feststellt, welche vor und nach der Absorption des Gerbstoffes aus einer Lösung wahrgenommen wird und aus dieser Differenz die Menge des letzteren berechnet. Hammer¹⁾ hat für Gallusgerbsäure eine Tabelle zusammengestellt, aus welcher die Gerbsäuremenge abgelesen werden kann, für andere in der Praxis wichtige Gerbsäuren wird man, falls man von diesem Untersuchungsverfahren Gebrauch machen will, zunächst gleichfalls festzustellen haben, wie sich die Differenz der spec. Gewichte zu der Menge der vorhanden gewesenen Säure verhält.

XII. Man hat weiter versucht, die Gerbsäure durch Leim niederzuschlagen und aus dem Niederschlage die Gerbsäuremenge zu entnehmen. Hier tritt aber der Uebelstand hervor, dass einmal diese Niederschläge nicht schwer löslich und dass sie weiter nicht constant genug sind, um zu gewichtsanalytischer Bestimmung verwendbar zu sein. Namentlich beim Auswaschen des Niederschlages mit reinem Wasser giebt ersterer meistens bedeutende Mengen der Gerbsäure an die Flüssigkeit ab.

Es ist deshalb am besten, die Reaction des Leimes in der Weise zu verwerthen, dass bei Gegenwart einer Substanz, welche die Löslichkeit der Leimgerbsäure-Verbindung verringert, von einer Gelatinelösung, deren Wirkungswerth gegen die betr. Gerbsäure zuvor ermittelt wurde, so lange zu der Lösung der letzteren zugesetzt wird, bis kein weiterer Niederschlag erfolgt. Zur Verringerung der Löslichkeit des Niederschlages hat man früher einen Zusatz von Alaun zum Leim empfohlen (Müller²⁾); besser scheint der von Schulze³⁾ in Vorschlag gebrachte Zusatz von Chlorammonium oder

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. B. 81 p. 159. Siehe auch Löwe, Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 365 (1865), desgl. Hallwachs und Cech a. a. O. Auch Dawy hat schon durch Haut die Gerbsäure und zwar gewichtsanalytisch bestimmt (Chem. News Jg. 1863 p. 54 und Zeitschr. f. anal. Chem. B. 2 p. 419).

²⁾ Arch. f. Pharm. B. 38 p. 147 (1845). Bei seinen Versuchen, einen Indicator zu ermitteln, welcher beim Titriren das Ende der Reaction anzeigen könnte, war Gauhe nicht vom Glück begünstigt (Jodamylum). Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 232 (1866). Auch Cech, welcher Eisenlösung zu demselben Zweck verworthe, ist mit dieser nicht völlig zufrieden. Siehe auch Hallwachs a. a. O.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. B. 5 p. 455 (1866). Vergl. ferner Salzer ib. B. 7 p. 70 (1868) und Johanson „Beitr. z. Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinde“ Diss. Dorpat 1875 p. 72 und p. 76, desgl. Lehmann a. a. O. — Ueber eine neuere kritische Beurtheilung der wichtigeren Methoden der Gerbsäurebestimmung siehe Löwenthal in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 11 p. 33 und p. 201 (1877) und B. 20 p. 91 (1881).

der von Löwenthal empfohlene von Kochsalz und 10% vom Vol. der Flüssigkeit an Salzsäure (1,12 spec. Gew.) zu sein. Bei Gallusgerbsäure kann die Lösung mit den erwähnten Salzen gesättigt sein, bei anderen Gerbsäuren (Eichen-, Weiden-, Ulmenrinde) dürfte ein geringeres Quantum derselben vorzuziehen sein. Hat man die Modification Loewenthal's benutzt, so ist es zweckmässig, nach dem Zuzumischen der Leimlösung 5 Minuten lang stark zu rühren. Dass auch gegen Leim die verschiedenen Gerbsäuren einen ungleichen Wirkungswerth besitzen, hat Günther ermittelt. Er fand, dass 100 Th. Leim bei Gegenwart von Chlorammonium 77 Th. Gallusgerbsäure, (Johanson 120 entwässerte Gerbsäure), 132 Th. (Lehmann 139 Th.) Catechu-, 130 Th. Kino-, 130—132 Th. Ratanhia-, 130 Th. Eichenrinden-, 168 Th. Tormentillgerbstoff fallen. Dass Gallus- und Catechusäure durch Leim nicht gefällt werden, ist bekannt.

§ 53. Wollte man auf eine dieser beiden Substanzen untersuchen, so könnte man sie auch, nachdem die Gerbsäuren mit Leim ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und nachdem der Ueberschuss des zugesetzten Leimes aus dem Filtrate durch Alkohol präcipitirt, auch der Weingeist bei Luftverdünnung wieder abdestillirt wurde, mit Aether oder Essigäther ausschütteln. Wäre ein grösserer Ueberschuss von Leim vermieden worden, so könnte die Alkoholbehandlung unterbleiben, ja man könnte auch in manchen Fällen direct einen Theil der Wasserlösung (§ 48) ausschütteln (4—5 mal neuer Aether). Sowohl Gallus- als Catechusäure hinterbleiben nach Verdunstung ihrer Aetherlösung krystallinisch, meistens in verfilzten Nadeln. (Vergl. §§ 151 und 165).

Die Wägung der getrockneten Rückstände wird häufig einen ziemlich treuen Ausdruck für die Menge, in welcher beide Substanzen vorhanden waren, gewähren. Hat man wegen reichlicherer Beimengung amorpher oder gefärbter Substanzen Bedenken, das Resultat der Wägung zu verwerthen, so kann man dasselbe, wie gesagt, durch Titrirung mit Kaliumpermanganat (siehe oben) verificiren. Gallus- und Catechusäure müssen übrigens, wenn der Pflanztheil vor der Alkoholbehandlung schon mit Aether extrahirt war, sich in dem Wasserauszuge des Aetherextractes befinden. (Vergl. §§ 38 u. 151.)

Ueber freie Pflanzensäuren im Alkoholauszuge siehe § 82. Siehe weiter in § 159.

Untersuchung auf Glycoside, Bitterstoffe, Alkaloide etc.

§ 54. War keine Gerbsäure oder ihr verwandte Substanz in der Wasserlösung (§ 48) aufzufinden, liessen aber bitterer Geschmack oder andere Eigenschaften derselben die Anwesenheit eines in Aether unlöslichen, in Wasser löslichen Bitterstoffes, eines Glycosides oder Alkaloides vermuthen, so kann man den

Wasserauszug aus dem Rückstand des Alkoholextractes einer successiven Behandlung mit verschiedenen Flüssigkeiten unterwerfen, welche sich in Wasser nicht oder nur schwer lösen und deshalb zum Ausschütteln benutzt werden können. Auch den Wasserauszug des Aetherextractes (§ 38) kann man in gleicher Weise bearbeiten. Ich rathe zu diesem Zwecke namentlich auf Petroläther, Benzin und Chloroform zu reflectiren, diese Flüssigkeiten auch in der angegebenen Reihenfolge anzuwenden und zwar so dass sie zunächst in einer mit wenig Schwefelsäure sauer gemachten, dann in einer mit Ammoniak übersättigten Mischung benutzt werden. In Bezug auf diesen Gegenstand habe ich in meiner „Ermittelung der Gifte“¹⁾ mich ausgesprochen. Jede Ausschüttelung wird, nachdem sie abgehoben, einmal mit reinem Wasser durchgemischt und auch von diesem wieder abgetrennt worden, für sich verdunstet und der Rückstand controlirt. Regel ist dabei, dass, wenn z. B. durch Petroläther eine nennenswerthe Menge von einer Substanz isolirt wurde, die Ausschüttelung mit neuen Mengen desselben Lösungsmittels so oft wiederholt wird, bis dasselbe nur noch Spuren aufnimmt. Erst dann geht man zu der nächstfolgenden Flüssigkeit über u. s. w. Alle bei dieser Gelegenheit zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten müssen kurz vor der Anwendung rectificirt sein; beim Petroläther hat man wieder auf möglichste Flüchtigkeit, beim Benzin darauf zu achten, dass es constanten Siedepunkt bei 81° zeigt und dass eine Probe desselben mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzin bilde.

§ 55. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung nimmt Petroläther von bekannteren Bitterstoffen, Säuren und Alkaloiden beispielsweise folgende auf:

Salicylsäure (conf. § 26). Scharfe Bestandtheile des Capsicums etc. (§ 126). (Beide wären schon im Aetherextracte nachweisbar. Salicylsäure geht weit leichter in die Benzin- und Aetherausschüttelung über. Piperin. Die grössere Menge desselben wird sich in dem in Wasser unlöslichen Theile des Alkoholauszuges befinden (conf. weiter §§ 171 und 178). Absynthin ist nicht vollständig durch Petroläther auszuschütteln (§ 156). Hopfenharz (§ 156).

Benzin entnimmt der bezeichneten Lösung z. B.: Santonin (conf. § 154). Caryophyllin (§ 156). Cubebin (§ 155). Digitalin (bleibt grösstentheils in dem Antheile des Aetherauszuges der in Wasser unlöslich ist (vergl. § 155). Gratiolin (§ 167). Cascarillin (§ 156). Elaterin (§ 156). Populin (§ 167). Colocythin (§ 167). Absynthin (§ 156). Quassin

¹⁾ pag. 119. Vergl. auch Russ. Arch. f. gerichtl. Med. J. 1 und Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 5 p. 85, Jg. 6 p. 663.

(§ 156). Menyanthin (§ 167). Ericolin (§ 155). Daphnin (§ 167). Bitterstoff des *Cnicus benedictus* (§ 168). Caffein (§ 171 und 176). Piperin (siehe oben). Colchicein (§ 171). Berberin (geht nur in kleinen Mengen in Benzin über. Vergl. § 171).

Chloroform entzieht der sauren wässrigen Lösung ausser den in Petroläther und Benzin löslichen Substanzen z. B.: Benzoë-säure (conf § 26). Digitalein (wird von Aether nur schwer gelöst. § 155). Convallamarin (§ 167). Saponin (ist in Aether unlöslich und auch in abs. Alkohol schwer löslich. § 77 ff. und 167). Senegin (ebenso). Physalin (§ 167). Syringin (§ 167). Aesculin (§ 167). Pikrotoxin (§ 155). Helleborein (§ 167.) Cinchonin (ist in Aether unlöslich. §§ 171, 182 und 184). Theobromin (§ 177). Papaverin (§ 171). Narcein (§ 171). Colchicin. Solanidin.

§ 56. Wenn bei solchen Ausschüttelungen Chloroform angewendet wird, so kann dasselbe, da es im Wasser etwas löslich ist, insofern einen Fehler veranlassen, als nach Aufhebung der sauren Reaction der Flüssigkeit durch Ammoniak, wenn dann aufs Neue Ausschüttelungen mit Petroläther beginnen sollen, dieser nicht rein, sondern etwas Chloroform haltend in Anwendung kommt. Man thut deshalb gut, nachdem die saure Flüssigkeit mit Chloroform behandelt war, noch eine Ausschüttelung mit Petroläther vorzunehmen, welche den Zweck hat Chloroformreste zu entziehen. Dann erst wird mit Ammoniak übersättigt und wieder successive mit Petroläther, Benzin und Chloroform ausgeschüttelt. Für die Ausschüttelung der ammoniakalischen Lösung habe ich ausser den drei genannten Lösungsmitteln und nach Anwendung derselben zum Nachweis einiger Gifte auch noch Amylalkohol aufgenommen, der namentlich Morphin, Solanin (§ 171), Salicin (§ 167) und einige andere Substanzen leicht der wässrigen Lösung entzieht.

Aus ammoniakalischer wässriger Flüssigkeit nehmen Petroläther etc. vorzugsweise Alkaloide auf und zwar Petroläther z. B.: Spuren von Strychnin, Brucin, Emetin, Veratrin, Sabadillin, Sabatrin, alle diese Substanzen gehen aber weit leichter und vollständiger in Benzin und Chloroform über.

Von besonderem Werthe ist aber der Petroläther für die Untersuchung auf die sogenannten flüchtigen und bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Pflanzenbasen wie Coniin, Methylconiin (auch Conydrin), Nicotin, Lobeliin, Spartein, Alkaloide des Piments, Capsicums, der *Sarracinia purpurea*. Auch Anilin, Trimethylamin und verwandte Substanzen würden durch Petroläther aufgenommen werden. (§ 171 und 239.)

Bei qualitativer Untersuchung auf die leichtflüchtigen Alkaloide habe ich gerathen, derart zu verfahren, dass man die Verdunstung der Petrolätherausschüttelungen bei etwa 20° auf Glasschalen vornimmt, welche zuvor mit starker Salzsäure befeuchtet wurden und auf denen deshalb die Chlorwasserstoffverbindung dieser Basen wenigstens z. Th. zurückbleibt. Statt der Salzsäure lässt sich mit Vortheil auch eine frischbereitete verd. Lösung von Chlorwasserstoff in Aether benutzen.

In Benzin gehen ausser den soeben genannten Alkaloiden aus ammoniakalischer Lösung z. B. auch Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Pilocarpin, Gelsemin, Taxin, Conchinin, Narkotin, Kodein, Thebain, Delphinin und Delphinoidin, Aconitin, Aspidospermin, desgl. eine Spur von Cinchonin über. (Vergl. § 171.)

Durch Chloroform können aus ammoniakalischer Lösung ausser den genannten namentlich wieder Cinchonin, Papaverin, Narceïn, Alkaloide des Schöllkrautes, geringe Mengen von Morphin ausgeschüttelt werden. (§ 171.)

§ 57. Die Zahl der durch dieses Ausschüttelverfahren isolirbaren Säuren, Bitterstoffe, Glycoside und Alkaloide (vergl. auch § 21) ist gewiss eine sehr grosse und man wird durch betreffende Versuche das von mir hier zusammengestellte Register noch sehr leicht vervollständigen können. Gerade dieser Umstand macht das Verfahren geeignet zur qualitativen Untersuchung solcher Pflanzen und Pflanzentheile, über deren Bestandtheile bisher nichts bekannt gewesen. Selbstverständlich kann man, namentlich wenn man auf Säuren, Bitterstoffe und Glycoside Rücksicht nehmen will, anstatt der Wasserauszüge aus den Aether- und Alkoholextracten auch Auszüge anwenden, welche man direct aus der zu untersuchenden Substanz durch mehrstündige Digestion mit Wasser im Wasserbade hergestellt hat. Ebenso kann man, um direct das Untersuchungsobject auf Alkaloide zu prüfen, dieses mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1 : 50) einer solchen Digestion unterwerfen. In beiden Fällen muss man dann aber beachten, dass bei solcher directen Extraction des Objectes mit wässrigen Flüssigkeiten manche Substanzen wie Schleim etc. in Lösung gehen, deren Gegenwart in den ersterwähnten Präparaten vermieden ist. Da solche fremde Substanzen mitunter den Uebergang der zu suchenden Körper in die beim Ausschütteln anzuwendenden Flüssigkeiten erschweren, da sie immer die Ausschüttelung schädlich beeinflussen, insofern als sie die Trennung der wässrigen Flüssigkeit von der zum Ausschütteln angewendeten fast unmöglich machen, so ist es empfehlenswerth, Substanzen, welche die Viscosität der wässrigen Auszüge erhöhen, durch Eindampfen dieser zur Syrupconsistenz (eventuell nachdem der grössere Theil der Säure durch Ammoniak oder Magnesia abgestumpft wurde), Fällern durch Zusatz von ca. 3 Vol. Alkohol

zum concentrirten wässrigen Auszuge, Filtriren, nachdem die Mischung 12—24 Stunden kalt gestanden hat, Destilliren, bis der Alkohol wieder entfernt wurde, zu beseitigen.

§ 58. Einige Bitterstoffe, Glycoside u. Alkaloide können übrigens durch Ausschütteln nicht isolirt werden, weil ihr Bestreben, in wässriger Lösung zu bleiben, grösser ist als ihre Neigung in eine andere bekannte Flüssigkeit überzugehen, oder weil sie überhaupt in Wasser nicht gelöst werden. Zu letzteren gehören z. B. einige sog. Harzglycoside wie sie u. A. in Convolvulaceen vorkommen. Diese Körper werden in der Regel in Gemeinschaft mit den Harzen aufgefunden und ermittelt. (Conf. § 153.)

Beiden in Wasser löslichen, nicht ausschüttelbaren Bitterstoffen und Glycosiden kann man zum Zweck der Reinigung dieser letzteren derart verfahren, dass man die aus Aether- oder Alkohol-extracten dargestellten wässrigen Auszüge wieder verdunstet und eine mehrmalige Ueberführung in Chloroform-, Alkohol- oder Aetherlösung vornimmt. War ein Bitterstoff etc. durch Wasser dem Rückstande der Aetherauszüge entzogen worden, so wird in der Regel die Reinigung desselben leichter gelingen, als wenn er aus dem Rückstande des Alkoholauszuges stammt, weil ersterem meistens Beimengungen von Glycosen und Gerbsäuren fehlen werden, die nicht selten in letzteren vorkommen. Abgesehen von der schon erwähnten Ueberführung in Chloroform und andere Lösungsmittel stände hier auch noch mitunter der Weg der Reinigung zu Gebot, dass man nach Verdunstung des Wasserauszeuges wieder in möglichst wenig abs. Alkohol aufnimmt und dann beigemengten Zucker etc. durch Aether niederschlägt.

§ 59. Hat man neben Bitterstoffen etc. Gerbsäuren in Wasserlösung, so kann man die letzteren häufig durch Digestion des Auszuges mit Bleioxyd oder Bleioxydhydrat binden. Hätte man z. B. Salicin (conf. § 167) von Gerbsäure zu trennen, so könnte man den Wasserauszug unter Zusatz von Bleioxyd im Wasserbade austrocknen und den Rückstand mit Alkohol extrahiren. Auch bas. Bleiacetat kann man mitunter anwenden, wenn ein Bitterstoff etc. von Gerbsäure, Pflanzensäure, Eiweiss, Schleim und dergl. befreit werden soll, natürlich muss man sich aber zuvor davon überzeugt haben, dass der betr. Bitterstoff nicht gleichfalls durch das Bleisalz gefällt oder durch Bleioxyd, resp. dessen Hydrat gebunden wird. In letzterem Falle kann man natürlich auch mitunter aus der Bleiverbindung des Bitterstoffes oder Glycosides diese gewinnen z. B. indem man Schwefelwasserstoff auf erstere einwirken lässt. Liesse sich ein Bitterstoff und dergl. durch Bleioxyd binden, so würde dies namentlich in Fällen, wo nicht auch Gerbsäure zugegen ist, zur Trennung desselben von Zucker etc. benutzt werden können. Bei Gegenwart von Gerbsäure wird es sich weiter in manchen

Fällen auch als zweckmässig bewähren, aus einer Lösung, in welcher ein durch bas. Bleiacetat fällbarer Bitterstoff oder dergl. vorhanden ist, zunächst etwa anwesende Pflanzensäuren, Gerbstoffe etc. durch neutrales Bleiacetat niederschlagen und dann die Fällung des Bitterstoffes oder Glycosides durch bas. Bleiacetat vorzunehmen. (§§ 51 und 162).

§ 60. Sollen solche Bleiverbindungen der Bitterstoffe, Glycoside etc., wie sie hier eben erwähnt worden sind, ausgewaschen werden, so ist sehr zu rathen, dies durch Sedimentiren und so schnell als möglich auszuführen. Auf dem Filter legen sich derartige Niederschläge oft so fest an die Wandungen, dass das aufgegossene Waschwasser den Ueberzug nicht gut durchdringen kann und, da ausserdem diese Ueberzüge sich stark zusammenziehen, das Wasser durch die so entstehenden Risse abläuft. Muss man das Filter zu Hülfe nehmen, so thut man gut, den Niederschlag später wieder von diesem abzuheben und aufs Neue in Wasser zu suspendiren, resp. Filtration und Suspension in Wasser mehrmals zu wiederholen. Allzulange derartige Niederschläge mit Wasser auszuwaschen, ist nicht rathsam, weil sie in der Regel dabei eine Zersetzung erfahren und Bitterstoff etc. an Wasser abgeben. Möglichst zu vermeiden hat man ferner die Gegenwart von Kohlensäure in dem zu diesem Zwecke zu benutzenden Wasser.

Zur Zersetzung derartiger Bleiniederschläge wird in der Regel Schwefelwasserstoff benutzt, der aber nur dann gut wirkt, wenn der Niederschlag zuvor nicht getrocknet wurde. Dass bei dieser Gelegenheit Bitterstoff durch das entstandene Schwefelblei mechanisch gebunden werden kann, ist bekannt. Um dadurch bedingten Verlusten vorzubeugen, kann man das abfiltrirte, gewaschene und getrocknete Schwefelblei pulvern und später mit Alkohol auskochen. Man nehme sich aber in Acht, dass man nach Verdunstung dieses Alkoholdecoctes sich nicht durch Krystalle von Schwefel täuschen lässt. Häufig wird es dann auch von Vortheil sein, die Zersetzung des Bleiniederschlages nicht bei Gegenwart von Wasser, sondern von Alkohol vorzunehmen. Die Oberflächenanziehung des Schwefelbleies kann übrigens häufig insofern nützlich werden, als durch dieselbe begleitende fremde Stoffe, z. B. Farbstoffe, an den Bleiniederschlag gebunden werden, während Bitterstoff etc. in Lösung geht.

Die eben angegebenen Regeln für die Zersetzung der Bleiniederschläge gelten auch für solche Fälle, wo man aus derartigen Niederschlägen Gerbsäuren, Pflanzensäuren u. dergl. isoliren will. (Siehe auch § 162).

§ 61. Um zu beweisen, dass eine Substanz glycosidisch sei, benutzt man die Neigung derselben bei Einwirkung von Fermenten — Speichel, Emulsin, Myrosin, — etc. oder beim Erhitzen mit verd. Säuren sich derart zu zerlegen, dass als eines der

Spaltungsproducte Glycose auftritt. Man thut hier gut, zunächst den möglichst reinen Körper darauf zu prüfen, ob er alkalische Kupferlösung beim Stehen in Zimmertemperatur resp. beim Kochen reducirt oder nicht. Wird keine Reduction beobachtet, so erleichtert das die spätere Untersuchung wesentlich. Man kocht dann in der Regel den fraglichen Bitterstoff mit einer verdünnten d. h. 1—2 procentigen Schwefel- oder Salzsäure und prüft von Zeit zu Zeit, ob sich in der Flüssigkeit durch Fehling'sche Lösung Zucker nachweisen lässt. Die Spaltung der Glycoside vollzieht sich so mit sehr ungleicher Schnelligkeit, während einige schon nach einige Minuten langem Kochen die Zuckerreaction liefern, müssen andere mehrere Stunden gekocht werden, bevor man dieselbe constatiren kann. Bei einigen Glycosiden ist es sogar besser, unter Druck oder anstatt in wässriger, in alkoholischer Solution die Säure einwirken zu lassen. (Vergl. übrigens §§ 153 und 160).

Nicht selten sind die Spaltungsproducte, welche aus Glycosiden neben Glycose frei werden, in Wasser schwer löslich und trübt sich deshalb in dem Maasse, als sie beim Kochen mit säurehaltigem Wasser entstehen, die Flüssigkeit. Man kann auch dies oft als Beweis für den Eintritt der Spaltung verwerthen, namentlich in Fällen, wo das Glycosid schon direct aus alkalischer Kupferlösung Oxydul reducirt. Man kann ferner, nachdem die Zersetzung perfect geworden und nachdem die Flüssigkeit erkaltete, das letzterwähnte Product der Spaltung abfiltriren und weiter untersuchen. Hat man in alkoholischer Solution die Spaltung vorgenommen, so kann man oft durch Wasserzusatz zu dieser das neben Zucker gebildete Product abscheiden. Ist dieses Spaltungsproduct in Wasser löslich, so kann man zum Zweck seiner Abscheidung wiederum den Weg der Ausschüttelung versuchen.

Mit der Glycose, welche man unter den bezeichneten Umständen gewonnen hat, mache man ferner, wo möglich, einen Versuch, das Polarisationsverhalten festzustellen, desgleichen einen Gährungsversuch (§ 204), indem man einen Theil der wässrigen Flüssigkeit, am besten nach Spaltung mit verd. Schwefelsäure und nachdem diese später durch Baryumcarbonat wieder beseitigt wurde, mit etwas Hefe über Quecksilber in ein Eudiometer bringt und beobachtet, ob sich Kohlensäure entwickelt. Da manche aus Glycosiden neben Zucker freiwerdende Spaltungsproducte der alkoholischen Gährung entgegen wirken, so sind sie zunächst wo möglich fortzuschaffen.

Dieser Gährungsversuch wird von besonderem Werth in solchen Fällen sein, wenn das Glycosid direct auf alkalische Kupferlösung reducirend einwirkte. Hat man mit dem unveränderten Glycoside die Gährungsprobe mit negativem Erfolge ausgeführt, hat man später nach Einwirkung von Säure dieselbe mit positivem Erfolg wiederholt, so kann dies oft als Beweis für die Gegenwart eines

Glycosides benutzt werden, namentlich wenn man sich überzeuge, dass die Substanz, welche man für ein Glycosid gehalten hat, in (Aether oder) kaltem abs. Alkohol löslich ist. Saccharosen und andere Kohlehydrate, welche in ähnlicher Weise gegenüber der Gährungsprobe wirken würden, wären wegen ihres Verhaltens zu den erwähnten Lösungsmitteln ausgeschlossen.

Dass es zweckmässig ist, im Falle durch Spaltung eines Glycosides Zucker entstanden ist, diesen nach Entfernung des zweiten mit ihm erlangten Productes durch Titriren mit Fehling'scher Lösung etc. quantitativ zu ermitteln, brauche ich wohl kaum hervorzuheben. (Conf. §§ 83 ff. und 200 ff.)

Einzelne Substanzen, welche man in der Regel mit den Glycosiden gemeinschaftlich abhandelt, geben übrigens bei Einwirkung von Säuren nicht Glycosen, sondern zucker- oder mannitartige Producte, welche wie Isodulcit nicht gährungsfähig sind.

§ 62. Manche Glycoside haben die Fähigkeit bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Gemenge mit Gallensäuren ähnlich wie Zucker zu wirken, d. h. eine rothe Färbung der Schwefelsäure zu veranlassen. Wenn man diese Eigenthümlichkeit der Glycoside gewissermassen als Gruppenreaction für sie ausgegeben hat, so wäre dagegen zu bemerken, dass viele Glycoside schon durch Schwefelsäure allein geröthet werden, dass aber andere bei der Gallensäurereaction den Zucker nicht ersetzen können und dass endlich noch andere mit Schwefelsäure allein in so charakteristischer Weise gefärbt werden, dass durch die ihnen zukommende Reaction diejenige der Gallensäure verdeckt wird.

Ueber Glycoside vergl. ferner § 165 ff.

§ 63. Auch einige Alkaloide lassen sich aus den in § 58 angegebenen Gründen durch Ausschütteln nicht isoliren. Man müsste sie nach dem Eindampfen der nach § 57 vorbereiteten Auszüge, aus denen man ausserdem alle durch Ausschüttelung entfernbaren Substanzen fortgeschafft hat, gleichfalls in der Weise zu isoliren suchen, dass man die wässrige Lösung verdunstet und erst auf den Trockenrückstand verschiedene Lösungsmittel wie Alkohol, Aether, Chloroform etc. wirken lässt. Sollte der Trockenrückstand schmierig sein, so vertheilt man ihn zweckmässig auf gewaschenem Quarzsand oder Kieselguhr, um später wieder möglichst fein zu pulvern. Nur dann wird eine genügende Erschöpfung erreicht, wenn der Trockenrückstand möglichst feinvertheilt vorliegt. Siehe weiter §§ 65 und 66.

Will man sich, bevor man diese Procedur vornimmt, davon überzeugen, ob überhaupt ein Alkaloid zugegen ist, so kann man die nach § 57 hergestellte Flüssigkeit, die etwas freie Schwefelsäure, aber keinen Alkohol mehr enthält, mittelst solcher Substanzen prüfen, welche als Gruppenreagentien

für Alkaloide Eingang gefunden haben. Ich würde hier wohl namentlich folgende empfehlen können:

Jodjodkalium, d. h. eine Lösung von Jod in wässriger Solution von Kaliumjodid. Es giebt mit den meisten Alkaloiden, wenn sie in wässriger Lösung vorliegen, amorphe dunkel kermesfarbene oder braune Niederschläge und zwar bei so grosser Verdünnung, wie kaum ein anderes Reagens. Setzt man es zur Alkoholösung des Alkaloides, so bleibt häufig der Niederschlag aus oder es entsteht ein Präcipitat mit abweichenden Eigenschaften. Beim Berberin und Narceïn würden z. B. unter diesen Umständen krystallinische Niederschläge entstehen.

Brombromkalium, in analoger Weise hergestellt, fällt gleichfalls einige Alkaloide aus sehr verdünnter Solution, giebt aber auch mit Phenol, Orcin und manchen ihrer Verwandte Niederschläge von gelblicher Färbung. (§ 158.)

Kaliumquecksilberjodid, dargestellt durch Zersetzung von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Jodkalium, fällt die meisten Alkaloide als weisse flockige Niederschläge, welche sich bei längerem Verbleiben in der Flüssigkeit z. Th. krystallinisch umlagern. (Siehe auch § 65.) Die Niederschläge fallen mitunter bei ein und demselben Alkaloide verschieden aus, je nachdem man bei Anwesenheit oder Abwesenheit von etwas freier Säure fällt.

Kaliumwismuthjodid, durch Lösen von Jodwismuth in Jodkalium erhalten, giebt noch bei starker Verdünnung in saurer Alkaloidlösung sulfurauratfarbene Niederschläge von grosser Schwerlöslichkeit. Man darf aber nicht vergessen, dass auch Albuminsubstanzen und ähnliche Verbindungen durch dieses Reagens gefällt werden können. (Vergl. § 232.)

Kaliumkadmiumjodid, in analoger Weise aus Cadmiumjodid bereitet, fällt weisse Niederschläge, die wie die des Quecksilbers z. Th. allmähig krystallinische Form annehmen, meistens aber etwas weniger schwerlöslich als die Quecksilberniederschläge sind.

Phosphormolybdänsäure in salpetersaurer Lösung ihres Natriumsalzes fällt die meisten Alkaloide als gelbliche Niederschläge, die bei einzelnen bald durch Reduction bläulich oder grünlich werden. Ammoniaksalze und einfachere amidische Verbindungen geben mit dem Reagens gleichfalls Niederschläge.

Metawolframsäure liefert ähnliche Niederschläge. (§ 177.)

Goldchlorid fällt viele Alkaloide aus sehr verdünnter Lösung gelblich und auch diese Niederschläge werden z. Th. bald reducirt und dann röthlichbraun. Auch die Flüssigkeit färbt sich bei letzterer Gelegenheit mitunter sehr intensiv roth etc. (§ 186). Da Ammoniaksalze und einfacher zusammengesetzte Amide meistens durch Goldchlorid nicht gefällt werden, so sehe ich dieses Reagens als für unsere Zwecke besonders werthvoll an.

Platinchlorid präcipitirt die meisten Alkaloide bräunlich-gelb (einzelne nicht), hat aber weniger Werth als Goldchlorid, weil seine Niederschläge meistens leichter löslich als die des letzteren Reagens sind und weil es auch Ammoniak- und Kalisalze etc. fällt. Auch diese Niederschläge zeigen mitunter Neigung zur Selbstzersetzung.

Quecksilberchlorid. Die weissen Niederschläge, welche es mit Alkaloiden giebt, sind nicht sehr schwerlöslich; da aber auch dieses Reagens Ammoniaksalze und die Salze vieler einfacherer Amide nicht fällt, so hat es dennoch einen gewissen Werth. Gleiches gilt von der

Pikrinsäure, welche gelbe Niederschläge giebt und von der Gerbsäure, deren Niederschläge meistens graugelb oder graubraun ausfallen, desgl. vom

Kaliumbichromat, dessen Niederschläge gelb und mitunter krystallinisch sind¹⁾.

Zur Bestätigung dessen, dass ein Alkaloid vorliege, kann man auch von der Thatsache Nutzen ziehen, dass alle diese Substanzen Stickstoff enthalten und dem entsprechend, wenn sie der Probe von Lassaigne unterworfen werden, die Berlinerblaureaction liefern. ca. 1 cg der betreffenden Substanz wird mit einem Stückchen Natrium in eine trockne Glasröhre gebracht und so lange erhitzt, bis unter Erglimmen eine graue oder weissliche Schmelzung entstanden ist. Nach dem Erkalten wird die Glasröhre in eine zweite weitere gesteckt und dann werden vorsichtig in der Weise ca. 2—3 CC. Wasser zugesetzt, dass man die Oeffnung des Glases von sich abwendet (damit, falls etwas Natrium unverbunden blieb und bei Einwirkung von Wasser auf dasselbe Explosionen entstehen, man nicht durch herausgeschleuderte Massen beschädigt werde). Die eventuell filtrirte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Eisenoxyduloxylösung gemengt, gut durchgeschüttelt und nach einigen Minuten mit Salzsäure angesäuert. Ist Stickstoff vorhanden gewesen, so muss jetzt ein Niederschlag von Berlinerblau entstehen.

Diese Probe wird namentlich dann von Werth sein, wenn

¹⁾ Ueber die Gruppen-Reagentien gegen Alkaloide siehe auch in meiner „Ermittel. von Giften“. 2. Aufl., p. 123, desgl. Selmi im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874, p. 480, Jg. 1875, p. 341, Jg. 1876, p. 628. Ueber Reaction der Chinaalkaloide gegen Rhodankalium vergl. Schrage im Arch. f. Pharm. B. 7 p. 143 (1874) und B. 13 p. 25 (1878), Hesse ib. B. 12 p. 313 und B. 13 p. 481, Godeffroy in der österr. Zeitschr. f. Pharm. Jg. 1878, Nr. 1—12. — Ueber die Wirkung der Silicowolframsäure gegen Alkaloide siehe Laubenheimer im Arch. f. Pharm. Jg. 9 p. 434 (1876), über Antimonchlorid und Zinnchlorür siehe Godeffroy ib. p. 147 und Smith im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1879 p. 166, über Arsenmolybdänsäure sowie Selen- und Tellursäure Brandt im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875 p. 341. Bei den Versuchen Smith's mit Antimontrichlorid wird dieses erhitzt und in die geschmolzene Masse das Alkaloid eingetragen, wobei Morphin und Codein grünlich, Narkotin olivengrün, Thebain, Brucin und Veratrin roth färben.

eine andere Eigenthümlichkeit, welche den meisten, aber nicht allen Alkaloiden zukommt, diejenige der alkalischen Reaction gegen Lackmus und die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, nicht recht erkannt werden kann (Colchicin), oder wenn einmal eine Verbindung erhalten wird, welche in die Gruppen der amidischen Säuren (Colchicin) und der glycosidischen Alkaloide gerechnet werden muss (Solanin). Uebrigens vergesse man nicht, dass auch einige der schon besprochenen Glycoside stickstoffhaltig sind. (§ 167.)

Viele der bekannteren Alkaloide sind durch Farbenreactionen charakterisirt, welche namentlich bei Anwendung von starken Säuren und Oxydationsmitteln beobachtet werden. Ich will in § 171 einige dieser Reactionen tabellarisch zusammenstellen.

§ 64. In Fällen, wo ein durch Ausschütteln nicht isolirbares Alkaloid in der erst beschriebenen Weise (§ 63) nicht rein erhalten werden kann, namentlich wenn es sich um eine in Wasser sehr leichtlösliche Base handelt, versuche man, dieselbe dadurch zu isoliren, dass man sie durch Kaliumquecksilberjodid aus schwach schwefelsaurer Lösung niederschlägt, das Präcipitat abfiltrirt, auswäscht, noch feucht in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach Filtration des Schwefelquecksilbers hat man im Filtrate die Jodwasserstoffverbindung des Alkaloides, eventuell nebst freiem Jodwasserstoff. Indem man so lange Silbersulfat zusetzt als dieses einen Niederschlag bewirkt, entsteht Jodsilber, welches man abfiltrirt, und das Sulfat des Alkaloides (nebst freier Schwefelsäure). Zusatz von Aetzbaryt zum Filtrate fällt die Schwefelsäure und bewirkt Abscheidung des freien Alkaloides, welches von einem Ueberschusse des Baryumhydrates durch Kohlensäure befreit werden soll, indessen auf diesem Wege nicht immer wirklich vollkommen von demselben befreit wird. In manchen Fällen dürfte es deshalb und weil das Carbonat des Baryum weniger leicht zersetzend auf Alkaloide einwirkt, besser sein, statt des Hydrates das Carbonat anzuwenden, um die Schwefelsäure zu entfernen.

Bei Anwendung dieser Methode hat man ferner mitunter mit der Unbequemlichkeit zu kämpfen, dass das Quecksilbersulfuret sich sehr fein vertheilt in der Flüssigkeit befindet und deshalb durch die Filter geht. Man kann versuchen, durch Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit mit Bolus und späteres Wiederlösen in Wasser dieselbe filtrirbar zu machen. Auch das Jodsilber und das Baryumsulfat machen bisweilen bei der Filtration recht grosse Beschwerden, so dass man erst nach Anwendung von Doppelfiltern und mehrmaliger Wiederholung der Filtration klare Lösungen erhält.

Manche Alkaloide zeigen übrigens eine grosse Empfindlichkeit gegen Alkalien, mit denen sie beim Kochen ihrer Lösungen unter Abspaltung von neuen amidischen Complexen und von Säuren zerfallen. Atropin giebt unter diesen Umständen das amidische Tropin

und Tropasäure, auch Hyoscyamin bildet Tropin und Tropasäure (vergl. hierüber § 65), Piperin liefert Piperidin und Piperinsäure, Aconitin giebt Aconin und Benzoësäure, Nepal (Pseudaconitin) Pseudaconin und Dimethylprotocatechusäure etc. Wie sehr dies geeignet ist, Irrthümer zu veranlassen, geht schon daraus hervor, dass eine Anzahl alkaloidischer Substanzen, welche als besondere Pflanzenalkaloide in den Lehrbüchern beschrieben werden (Acolyctin und Nepal = Aconin, Lycoctonin = Pseudaconin) im Wesentlichen nichts anderes als solche Zersetzungsproducte sind¹⁾. Zu den von Basen leicht zersetzt werdenden Alkaloiden gehört ferner Curarin.

Auch unter Einfluss siedender verdünnter Säuren werden einzelne Alkaloide zersetzt.

Leistet ein Alkaloid bei Einwirkung von Baryt oder Kalk genügend Widerstand, so kann man auch versuchen, dasselbe durch die in § 63 bezeichneten Gruppen-Reagentien Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure auszufällen, aus diesen Verbindungen wieder durch Baryt- oder Kalkhydrat abzuschneiden und nach Beseitigung des Baryt- oder Kalküberschusses durch Kohlensäure mittelst geeigneter Lösungsmittel aufzunehmen. Wir werden auf einige Einzelheiten dieser Methoden, welche letzteren auch bei der quantitativen Bestimmung einiger Pflanzenbasen Nutzen gewähren, in § 177 zurückkommen.

§ 65. Handelt es sich um eine quantitative Bestimmung der Alkaloide, so kann man versuchen, diese so auszuführen, dass man die nach § 64 isolirte Substanz trocknet und auf die Wage bringt, oder dass man die unter möglichster Vermeidung von Verlusten nach §§ 55 und 56 ausgeschüttelten Massen wägt²⁾, oder endlich, dass man gewisse aus Wasserlösung gefällte Verbindungen der Alkaloide wägt. Zu letzterem Zwecke lässt sich z. B. die Gold- und mitunter die Platindoppelchloridverbindung benutzen (conf. § 173), da man nach deren Gold- oder Platingehalt einigermaßen berechnen kann, wieviel Chlor und wieviel Alkaloid in der Verbindung gewesen ist. Recht häufig wird zu diesem Zwecke das durch Kaliumqueck-

¹⁾ Ich benutze diese Gelegenheit, auf die neueren Arbeiten über Aconitalkaloide, welche von Wright und Luff veröffentlicht wurden, hinzuweisen. Siehe Jahrb. f. Pharm., Jg. 1872 p. 131, Jg. 1874 p. 135, Jg. 1876 p. 169, Jg. 1877 p. 434, Jg. 1879 p. 189. Ueber des Atesin, das Acon. heterophyllum siehe Wasowicz im Arch. f. Pharm. B. 11 p. 195 (1879).

²⁾ Vergl. meine später zu besprechende Methode der quantitativen Ermittlung von Strychnin und Brucin (§ 174), desgl. die ebendort zu erwähnende Untersuchung auf Veratrin etc. Durch Ausschütteln hat ferner in meinem Laboratorium Günther Atropin quantitativ bestimmt. (Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jg. 1869 p. 89). Auch bei dem Colchicum wäre es wohl rathsam, sein Alkaloid durch Ausschütteln mit Chloroform als durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid zu ermitteln. Hier müsste aber der Pflanzentheil mit säurefreiem Wasser extrahirt werden, und würde es besser sein, das Chloroform auf einen sauren, wie auf einen ammoniakalisch gemachten Auszug wirken zu lassen.

silberjodid aus Alkaloidlösungen gefällte Präcipitat verwendet, und zwar einestheils zur gewichtsanalytischen, anderntheils zur titrimetrischen Bestimmung der Pflanzenbasen. (§ 174).

Ueber diesen Gegenstand habe ich mich in meiner „Chemischen Werthbestimmung starkwirkender Drogen“¹⁾ ausführlicher ausgesprochen. Ich habe in derselben gezeigt, dass in der That bei vielen Alkaloiden auf diesem Wege recht brauchbare Resultate erhalten werden können, dass aber die bei verschiedenen Alkaloiden entstehenden Präcipitate nicht immer analoge Zusammensetzung haben, demnach der Wirkungswerth für jedes einzelne zunächst ermittelt werden muss. Es hat sich aber ferner herausgestellt, dass bei ein und demselben Alkaloide (Atropin) die Zusammensetzung der Niederschläge je nach der Concentration wechseln kann und dass gleichfalls mitunter der Ausfall des Versuches verschieden sein wird, je nachdem man mehr oder weniger Schwefelsäure in Lösung hat. Einige Alkaloide, wie z. B. Brucin und Coniin können durchaus keinen grösseren Säureüberschuss ertragen, andere, wie z. B. Colchicin, werden nur bei Gegenwart eines solchen völlig präcipitirt, endlich verlangen einzelne Alkaloide wie Atropin, Colchicin etc. Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Reagens, falls die Fällung vollständig sein soll. Will man mit Kaliumquecksilberjodid gewichtsanalytisch fällen, so ist es deshalb bei einigen (Atropin) zweckmässig, einen Ueberschuss des Reagens zuzusetzen, welcher die vollständigere Abscheidung des Niederschlages bewirkt, bei anderen Alkaloiden kann aber auch wieder der Niederschlag durch solchen Ueberschuss des Reagens in Lösung gebracht werden. In Bezug auf das Reagens will ich noch bemerken, dass es nach Mayer in der Regel nicht gut ist, dasselbe durch Lösen von Quecksilberjodid in Jodkalium herzustellen, sondern, dass es besser durch Mischen von Quecksilberchlorid (13,546 g) mit Jodkalium (49,8 g) und Wasser (so viel, dass 1 l Flüssigkeit erhalten wird) zu bereiten ist.

Indem ich in Bezug auf die Einzelheiten des Versuches auf die oben citirte Schrift verweise, will ich hier nur bemerken, dass man zum Zweck der Bestimmung in der Regel den Pflanzentheil mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft und in vielen Fällen in diesem Auszuge direct titirt. Ist dies wegen beigemengter schleimiger Stoffe etc. nicht ausführbar, und muss man durch Alkohol erst einen Theil der letzteren ausfällen, so ist durchaus der Alkohol vor der Titrirung wieder fortzuschaffen. Beim Titriren muss man das Ende des Versuches in der Regel durch Abfiltriren und Zusatz eines Tropfens des Reagens zum Filtrate ermitteln.

1 CC. der oben erwähnten Kaliumquecksilberjodidlösung würde 0,0269 g Aconitin entsprechen und der Niederschlag dieses

¹⁾ St. Petersburg 1874. Schmitzdorff.

Alkaloides würde bei gewichtsanalytischer Untersuchung als $C^{27}H^{40}NO^{10}J^2 + HgJ^2$ anzusehen sein. Bei dieser sind pro CC. der Mischung für gelöst bleibendes Alkaloid 0,00005 g anzurechnen, 1 CC. zeigt ferner 0,0388 g Nepalín (Pseudoaconitin) an.

1 CC. entspricht ferner 0,0097 g Atropin falls die Lösung gegen 1:200 stark war, in Lösungen 1:330 entspricht er nur 0,00829 g. Der mit überschüssigem Reagens aus Lösungen 1:200—300 gefällte Niederschlag ist $(C^{17}H^{24}NO^3J)^2 + HgJ^2$ zusammengesetzt. Wenn man aus Lösungen von etwa 1:350—1:500 gefällt hat, so bleibt im CC. Filtrat 0,00005 g Atropin gelöst. (§ 174.)

1 CC. der Quecksilberlösung war ferner gleich 0,00698 g Hyoscyamin, falls die Lösung des Alkaloides ca. 1:200 enthielt. Nach neueren Untersuchungen Ladenburgs haben wir übrigens im Bilsenkraute zwei Alkaloide, deren eines dem Atropin isomer und mit Daturin und Duboisin identisch sein soll. (Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 13 p. 909, p. 1081, p. 1340 und p. 1549 1880). [Als wesentlichen Unterschied des Hyoscyamins vom Atropin giebt L. an, dass ersteres schon bei $108,5^{\circ}$ schmilzt (Atropin bei $113,5^{\circ}$), dass sein Goldsalz zwar anfangs ölig fällt, aber unter Wasser viel schneller krystallinisch erstarrt, wie das des Atropins und dass die Goldsalze resp. bei 159° und 135° schmelzen. Uebrigens kommt nach L. auch in der Belladonna mindestens noch ein zweites Alkaloid vor, welches er zum Unterschiede vom gewöhnlichen (schweren) Atropin leichtes Atropin nennt. Letzteres schmilzt bei 107° , sein Goldsalz bei 159° , es ist demnach möglicher Weise mit dem Hyoscyamin identisch. Einen Vergleich mit dem Belladonnin (siehe § 189) hat L. nicht vorgenommen¹⁾. Als zweites Alkaloid des Bilsenkrauts bezeichnet L. das den vorigen isomere Hyoscin (nicht identisch mit dem, was Höhn u. A. so nannten). Das Goldsalz des Hyoscins schmilzt bei $196-198^{\circ}$. (Siehe weiter in § 174.)

1 CC. derselben Lösung correspondirt 0,0189 g Emetin und der Emetinniederschlag ist $C^{20}H^{32}N^2O^5, HgJ^4$ zusammengesetzt.

1 CC. derselben Lösung fällt 0,0125 g Coniin, dies aber nur dann, wenn $\frac{1}{4}-1\%$ des Alkaloides in Lösung war, wenn diese möglichst wenig freie Säure enthielt und wenn zu der Lösung ausserdem ca 3—4% Chlorkalium zugesetzt waren. In diesem Falle hat der Niederschlag die Zusammensetzung $(C^8H^{16}NJ)^2 HgJ^2$ (§§ 174 und 180).

1 CC. derselben Lösung entspricht 0,00405 g Nicotin, aber der Niederschlag ist $C^{10}H^{16}N^2, HgJ^4$ zusammengesetzt.

1 CC. derselben Lösung fällt 0,0167 g Strychnin und 0,0197 g wasserfreies Brucin (bei letzterem muss die Lösung möglichst wenig freie Schwefelsäure enthalten). Die Niederschläge

¹⁾ Vergl. über dasselbe Kraut in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 13, p. 165.

haben die Zusammensetzung $C^{21}H^{22}N^2O^2HJ + HgJ^2$ und $C^{23}H^{26}N^2O^4HJ + HgJ^2$. (§ 174 und § 180.)

1 CC. derselben Lösung fällt bei einer Concentration der Colchicinsolution von 1:600 und bei Gegenwart von 7–10% Schwefelsäure in derselben 0,0317 g Colchicin. Der Niederschlag scheint auf 4 Aeq. Colchicin 1 Aeq. HgJ^2 zu enthalten.

1 CC. derselben Lösung fällt 0,0213 g Narkotin und 0,02 g krystallisirten Morphins¹⁾. (Siehe weiter § 174.)

1 CC derselben Lösung entspricht nach Masing²⁾ 0,0296 g Veratrin und dazu ist bei Anwesenheit von wenig Schwefelsäure für jeden CC. der Flüssigkeit, in der der Niederschlag entsteht, 0,000068 g Veratrin als in Form des Doppeljodides gelöst bleibend hinzuzuaddiren. Nach demselben Autor ist 1 CC. der Mayer'schen Lösung gleich 0,0374 g Sabadillin und 0,03327 g Sabatrin, wobei für jeden CC. der Mischung noch 0,00005 g Sabadillin und 0,0000408 g Sabatrin hinzugerechnet werden müssen (§ 174).

1 CC derselben Lösung entspricht, gleichfalls nach Masing, 0,01375 g Physostigmin. Die Correctur pro CC. Flüssigkeit wäre 0,000105 g. die Zusammensetzung des Niederschlages wurde zu $C^{15}N^{21}N^3O^2HJ + HgJ^2$ angenommen. (Siehe übrigens § 174.)

1 CC. derselben Lösung fällt nach Beach³⁾ 0,0425 g Berberin. Der Niederschlag soll fast genau 50% des Alkaloides enthalten.

Das Chinindoppelsalz soll nach Prescott⁴⁾ 34,5% Chinin enthalten und in Wasser fast unlöslich sein. Nach den Untersuchungen von Hilbig ist aber schwerlich ein besonderer Nutzen von der Anwendung des Kaliumquecksilberjodids für die Chininbestimmung zu erwarten.

Ich vermute ferner nach einigen von Masing ausgeführten Versuchen, dass 1 CC. Mayerscher Lösung 0,01675 g Chelidonin und 0,01485 g Sanguinarin entsprechen⁵⁾. (Vergl. weiter in § 174 ff.)

§ 66. In einigen Fällen kann man auch die quantitative Bestimmung von Alkaloiden in der Weise ausführen, dass man das Untersuchungsobject mit Wasser oder etwas schwefelsäurehaltigem Wasser auskocht, den filtrirten oder colirten Auszug mit Magnesia oder Kalk⁶⁾ eindampft, den Rückstand eventuell unter Zusatz einer indifferenten Substanz wie Quarzsand oder Infusorien-

¹⁾ Ueber Anwendung von Kaliumcadmiumjodid zur quantit. Bestimmung der Opium-Alkaloide siehe Lepage im Repert f. Pharm. Jg. 1875 p. 613.

²⁾ Archiv f. Pharm. B. 9 p. 310 (1876).

³⁾ Americ. Pharm. Journ. Vol. 48 p. 386 (1876).

⁴⁾ ib. Vol. 49 p. 482 (1877).

⁵⁾ Vergl. meine „Chem. Werthbestimmung“ p. 101. Vergl. auch Naschold im Journ. f. pr. Chem., B. 106 p. 385 (1869).

⁶⁾ Vergl. Cazeneuve im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875 p. 342.

erde, oder Thonerdehydrat etc. austrocknet, fein pulvert und endlich mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Aether oder Chloroform das Alkaloid auszieht, das man nach Verdunsten dieser Auszüge wägt¹⁾. Zur quantitativen Bestimmung des Theïns in den Theeblättern habe ich z. B. ein derartiges Verfahren recht geeignet gefunden (Auskochen ohne Säurezusatz). Auch zur summarischen Bestimmung der Chinaalkaloide hat man ähnliche Methoden in Vorschlag gebracht, sich hier aber überzeugt, dass bei längerer Einwirkung der verdünnten Säure, welches nöthig wäre, um die Alkaloide in Lösung zu bringen, ein Theil derselben zersetzt, demnach die Bestimmung fehlerhaft wird. (Vergl. auch § 176.)

§ 67. Dasjenige Extractionsverfahren, das hier durch eine grössere Versuchsreihe, welche Hilbig²⁾ in meinem Laboratorium ausgeführt hat, als zweckmässigstes erkannt wurde, lässt die verd. Schwefelsäure nur 24 Stunden bei Zimmertemperatur und Abschluss directer Sonnenstrahlen einwirken (auf 25 g Rindenpulver 100 g einer 1:100 verdünnten Säure), dann unter Zusatz von (500 CC) Alkohol wieder 2 Stunden, endlich, nach Zugabe von 25 g Aetzkalk 2 Tage unter Umschütteln maceriren. Schliesslich wird 30 Minuten lang das Gemisch im Wasserbade gekocht. Dem hierauf hergestellten Filtrate fügt man noch den heissen Waschalkohol (100 CC.) und die Producte zweier folgender Extraktionen mit je 250 CC. Alkohol und 100 CC. Waschflüssigkeit zu. Durch Zusatz von 25 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:7) werden diese Mischungen übersättigt (bei cinchoninreichen Rinden mehr), 24 Stunden bei Seite gestellt und durch Filtration vom abgeschiedenen Gyps getrennt. Darauf wird vom Filtrate der Alkohol abdestillirt bis die Flüssigkeit (ca. 200 CC.) sich zu trüben beginnt, endlich unter Zusatz von 15 CC. 2procentiger Schwefelsäure im Wasserbade verdunstet, letzteres jedoch so, dass keine Schwärzung eintritt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, die ausgeschiedenen Harze werden abfiltrirt, das Harz mittelst Durchknetens mit zweiprocentiger Schwefelsäure vom anhängenden Alkaloide befreit, aus den wässrigen Filtraten nebst Waschwassern des Alkaloid durch Natriumcarbonat gefällt und die Mischung durch Eindampfen auf dem Wasserbade auf ca. 20 CC. gebracht. Dann lässt man abkühlen, filtrirt durch ein tarirtes Filter, nimmt den harzigen Alkaloidniederschlag in einen Mörser, agitirt mit Wasser, bis ersterer pulverrig geworden, bringt das Pulver auf das Filter zurück, wäscht aus, trocknet und wägt. Das Filtrat und Waschwasser werden mit Chloroform ausgeschüttelt

¹⁾ Vergl. auch Lösch in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jg. 1879 p. 545 und meine Bemerk. im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1879 p. 165.

²⁾ Kritische Beurtheil. der Meth. z. Trennung u. quant. Best. der wichtigeren Chinaalkaloide. Diss. Dorpat 1880.

und der so isolirte Alkaloidrest dem Resultate der Wägung zuaddirt. Ueber die Trennung der wichtigeren Chinaalkaloide siehe in §§ 183 und 184.

§ 68. Hat man mit Alkaloiden zu thun, welche starke Alkalescenz besitzen, so kann man die durch Ausschütteln oder nach §§ 66 und 67 abgeschiedenen Alkaloide auch wohl auf acidimetrischem Wege, d. h. durch Titiren mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure quantitativ ermitteln. Eine derartige Methode hat Schlössing u. A. z. B. für die quantitative Bestimmung des Nicotins im Tabak in Vorschlag gebracht¹⁾. (Siehe hierüber §§ 179 und 180.)

§ 69. Bei den erwähnten Methoden der Alkaloidbestimmung wurde nur der Fall berücksichtigt, dass im Untersuchungsobjecte eine Pflanzenbase vorhanden ist. Es kommen nun aber auch Fälle vor, wo wir 2 und mehr Alkaloide in ein und derselben Pflanze antreffen, demnach noch eine Trennung dieser vorzunehmen haben. Zu letzterem Zwecke haben wir zunächst wieder auf das verschiedene Verhalten gegen Lösungsmittel hinzuweisen, welches in der That mitunter auch zur quantitativen Trennung benutzt werden kann. Aether lässt sich z. B. zur Trennung von Chinin und Cinchonin, von Narkotin und Morphin, von Delphinin und Delphinoidin einerseits, von Staphisagrin andererseits benutzen. Leider sind wir aber bisher nicht im Stande, überall in solcher Weise unseren Zweck zu erreichen. Chinin und Conchinin lassen sich so nicht trennen, weil mit dem Chinin auch ein Theil des letzteren in Lösung gehen würde. Wir haben hier Veranlassung, uns nach Verbindungen umzusehen, welche bedeutende Differenzen in Bezug auf Löslichkeit etc. darbieten und welche dementsprechend bei der Trennung benutzt werden können. Chinin und Conchinin, werden wir neben einander quantitativ bestimmen können, wenn wir Chinin durch Seignettesalz niederschlagen, Conchinin und Cinchonin wenn wir ersteres mit Jodnatrium präcipitiren, Chinin und Cinchonidin, wenn wir ersteres als Herapathit fällen. Wir werden in anderen Fällen von der ungleichen Sättigungscapacität der einzelnen Alkaloide Nutzen ziehen können (vergl. z. B. im § 174 die Bestimmung von Strychnin neben Brucin) etc. Siehe hierüber §§ 180—183.

Untersuchung auf Glycosen, welche durch Alkohol gelöst worden.

§ 70. In dem Antheile des Alkoholauszuges (§ 48) welcher auch in Wasser löslich ist, können sich Glycosen und Saccharosen be-

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. T. 19 p. 230 (1847), siehe ferner Wittstein und Brandl in der Vjschr. f. pr. Pharm. B. 11 p. 351 und B. 13 p. 322, Liecke in der Zeitschr. f. anal. Chem. B. 4 p. 492 (1865), desgl Kosutány, „Anal. Best. einiger Bestandth. d. Tabakspflanze“. Diss. Ungar. Altenburg 1873.

finden, die allerdings bei dieser Art der Extraction, bei welcher nur Zimmertemperatur in Anwendung kommt, meistens sehr klein sind, aber doch zur Vermeidung von Fehlern in Rechnung gebracht werden müssen. Fand sich in dem Alkoholextracte keine Gerbsäure und kein Bittersoff, welche Irrthümer veranlassen könnten, so kann man man direct mit dem Wasserauszuge versuchen, ob dieser beim Stehen oder beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung (§ 83) Kupferoxydul abscheidet und in diesem Falle auch quantitativ mittelst desselben Reagens feststellen, wieviel Glycose vorhanden ist.

Die qualitative Untersuchung auf Zucker kann man auch so ausführen, dass man die zu prüfende Flüssigkeit nur mit Kalilauge (ohne Tartrat) mischt und nach und nach unter Umschütteln soviel verdünnter Lösung von Kupfervitriol hinzubringt, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich auch wieder löst. Man hat hier schon in dem Umstand, dass Kupferoxydhydrat gelöst wird, einen Beweis für Anwesenheit zucker- oder mannitartiger Körper. Zweckmässig ist es, so viel wie möglich Kupferlösung zuzufügen, aber nicht so viel, dass ein Theil des Hydrates unlöslich ausgeschieden wird. Die Menge des letzteren, welche von Glycose zunächst aufgenommen wird, kann beim Stehen oder Erwärmen später reducirt werden. Die Kupfermischung wird man in der Regel in 2 Portionen theilen, deren eine man erwärmt, deren zweite man kalt stehen lässt, um zu erfahren, ob im Laufe der Zeit auch schon bei gew. Temperatur eine Reduction erfolgt.

Sollte die Glycose durch Gerbsäuren und dergl. begleitet sein, so ist zur qualitativen und quantitativen Untersuchung auf Zucker das Filtrat der mit Bleiacetat ausgeführten Gerbsäurebestimmung (§ 49 u. 52) oder ein Antheil des Wasserauszuges anzuwenden, aus welchem man durch bas. Bleiacetat alles durch dieses Fällbare niedergeschlagen hat. Diese Flüssigkeiten werden, nachdem die Bleiniederschläge abfiltrirt und nachgewaschen sind, mit Schwefelsäure versetzt, solange noch Bleisulfat niederfällt, filtrirt, durch Nachwaschen mit Wasser auf ein bekanntes Volum gebracht und dann für den Fehling'schen Versuch verwendet. Das Resultat muss zu dem später zu erwähnenden Resultat der Glycosebestimmung im Wasserextracte (§ 83) hinzugerechnet werden. Einen anderen Theil der von Glycosiden und Gerbsäuren befreiten Flüssigkeit kann man unter Zusatz von 1—2 % Schwefel- oder Salzsäure eine halbe Stunde unter Rückflusskühlung kochen und dann in ähnlicher Weise behandeln. Zeigen sich bei beiden Zuckerbestimmungen Differenzen, so ist das Plus der letzteren als Saccharose anzusetzen. (§ 85.)