

etwas ins Wasser und erwärmt gelinde nach Zusatz von *Fehling'scher* Lösung, so tritt Fällung von Kupferoxydul ein.

Dass man stets auch bei genügendem Material die sonstigen Reaktionen zu erhalten sucht, ist wohl selbstverständlich.

V. Quantitative Bestimmung der Alkaloide, sowie des Digitalins und Pikrotoxins.

In ähnlicher Weise, wie der qualitative Nachweis, lässt sich — wenigstens bei den nichtflüchtigen, starren Alkaloiden, sowie bei Digitalin und Pikrotoxin — meist auch die quantitative Bestimmung mit genügender Genauigkeit durchführen. Es sei hier der Gang dieser Bestimmung für in Bier als Uebungsanalyse (in Mengen von 30 bis 100 mg etwa) gegebene Gifte kurz besprochen.

a. Am einfachsten gestaltet sich die Durchführung für die aus alkalischer Lösung in Aether übergehenden starren Alkaloide: Man entfernt (nach pag. 10) durch zweimalige Fällung mit Alkohol aus der angesäuerten und konzentrierten Lösung Dextrin und sonst Fällbares; da bei der Fällung des Dextrins Alkaloid in Spuren mit niedergerissen wird, löst man schliesslich die beiden Dextrinfällungen in wenig Wasser und fällt nochmals mit Alkohol, um auch diese Spuren in den Alkohol überzuführen. Die alkoholischen Lösungen vereinigt man, verjagt den Alkohol und schüttelt dann die genügend saure wässrige Lösung mehrmals mit Aether aus, um fettige, harzige und färbende Stoffe durch den Aether zu entfernen. Zu der so gereinigten wässrigen Lösung giebt man nach Verjagen des Aethers Alkali bis zur stark alkalischen Reaktion und schüttelt nun wiederholt mit Aether aus, bis dieser kein Alkaloid mehr aufnimmt. Die ätherischen Auszüge verdunstet man vorsichtig in einer gewogenen Glasschale, trocknet bei 100° und wägt. (Ist das Alkaloid nicht genügend rein erhalten worden, so löst man es in weinsäurehaltigem Wasser und wiederholt die Ausschüttelungen aus saurer und alkalischer Lösung.) — Bei Veratrin und Atropin ist zu beachten, dass sie aus saurer Lösung in Aether übergehen können; man schüttele deshalb zuerst in stark saurer Lösung mit Aether aus und zwar mit nicht zu grossen Aethermengen.

b. Morphin lässt sich in ähnlicher Weise bestimmen. Hat man, wie oben, von Dextrin etc. getrennt, so schüttelt man zunächst in saurer Lösung mit Aether aus, giebt alkoholhaltiges Chloroform (s. o.) zur Lösung, dann Ammoniak und schüttelt nun aus. Die Ausschüttelung ist auch hier mehrmals zu wiederholen.

Auch durch Ausschütteln mit reinem Amylalkohol lässt sich die Bestimmung annähernd durchführen, wenn man in folgender Weise arbeitet: Man giebt zuerst den Amylalkohol

zu und erwärmt, wie früher angegeben; dann erst fügt man Ammoniak zu und schüttelt mehrmals aus. Der Amylalkohollösung entzieht man zur Reinigung das Morphin durch angesäuertes Wasser und nimmt es aus diesem schliesslich wieder in obiger Weise in reinem Amylalkohol auf.

c. Die Bestimmung von Colchicin, Digitalin und Pikrotoxin bietet, da diese aus saurer Lösung auszuschütteln sind und deshalb die vorgängige Reinigung der Lösung unterbleibt, Schwierigkeiten, doch gelingt z. B. die Pikrotoxinbestimmung ganz gut, wenn man das beim Verdunsten des sauren Aetherauszuges hinterbleibende Rohpikrotoxin in der pag. 19 besprochenen Weise (Aufnehmen in Wasser, Behandeln der wässrigen Lösung mit Bleiacetat etc.) reinigt. Analog wäre Digitalin zu reinigen; Colchicin wäre in das Tannat überzuführen und dieses, wie angegeben, mit Bleihydroxyd zu zersetzen. Digitalin geht nur schwer völlig in den Aether über; deshalb öfter ausschütteln! Colchicin schüttele man aus nicht zu verdünnter und nur schwach saurer oder aus alkalischer Lösung aus.

VI. Zusammenstellung der Reaktionen der wichtigsten Alkaloide, sowie des Digitalins und Pikrotoxins.

Aconitin.

1. Das „deutsche“ Aconitin aus den Knollen des Sturmhutes (*Aconitum Napellus*), ein Gemenge des die giftige Wirkung wesentlich bedingenden Aconitins $C^{34}H^{47}NO^{11}$ mit Pseudoaconitin $C^{36}H^{49}NO^{12}$, Pikroaconitin $C^{31}H^{43}NO^{11}$ (?) und Zersetzungsprodukten dieser Basen, ist ein weisses bis gelbliches amorphes Pulver von bitterm, hinterher kratzendem Geschmack. Geht aus saurer Lösung nicht in Aether über, aber leicht aus alkalischer Lösung.

2. Giebt mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure Fällungen.

3. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich beim Stehen durch Gelbrot, Rotbraun in Violetrot übergeht (*Dragendorff*).

4. Löst man deutsches Aconitin in 1—2 cc. offic. Phosphorsäure und verdampft auf dem Wasserbad, so tritt violette Färbung ein (*Herbst*).

5. Giebt man zu dem in einem Tropfen essigsäurehaltigen Wassers gelösten Aconitin ein Körnchen Jodkalium und lässt stehen, so krystallisiert das jodwasserstoffs. Salz in rhombischen (?) tafelförmigen Krystallen aus, die an den spitzen Kanten abgestumpft und zuweilen schief kreuzförmig durchwachsen sind. (*Jürgens*. Diese Reaktion kommt dem reinen Aconitin zu, das die anderen Reaktionen nicht zeigt.)