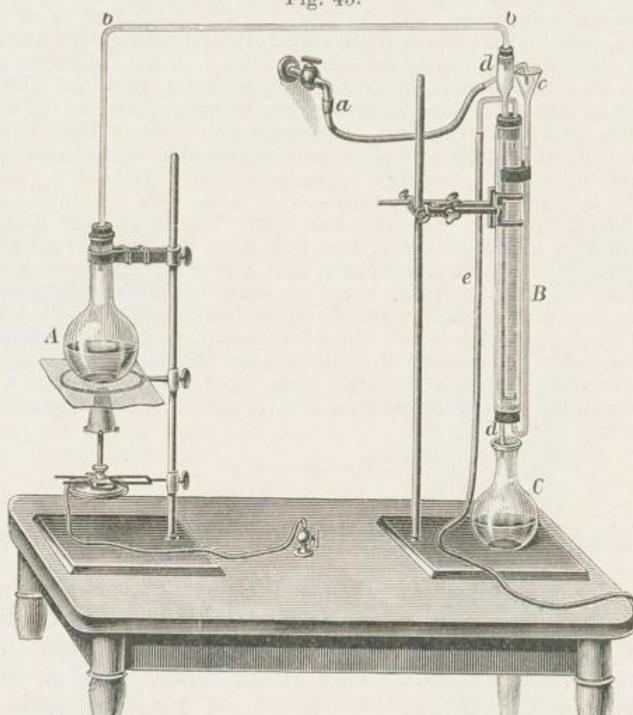


loge, Alkohole, Aether, Ester, Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe und Chloroform enthalten.

b) Falls es **neutral und schwer flüchtig** ist, d. h. erst bei starkem Erhitzen übergeht, kann es Jodoform, Chloralhydrat, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Senföl, Phenole, Kampfer und ätherische Oele enthalten.

Fig. 45.



Apparat zur Abscheidung von Phosphor und Blausäure durch Destillation.

c) Falls es **sauer** ist, ist an Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Blausäure, Ameisensäure und deren Homologe, an Benzoesäure, Salicylsäure und endlich auch an Phosphor zu denken. Die Dämpfe des letzteren leuchten im Dunkeln, falls nicht gewisse, später zu besprechende Stoffe es hindern. Zum Ansäuern wird, wo Phosphor zu vermuten ist, Weinsäure genommen. Das Leuchten tritt in dem mit *b b* bezeichneten Rohre (Fig. 45) auf.

IV. Ueber den analytischen Gang beim Nachweis von Alkaloiden, Glykosiden, Bitterstoffen etc.

Es giebt dazu eine Reihe von Methoden, welche der Arzt kennen muss, wenn er von dem Nachweis der hierher gehörigen Stoffe sich auch nur ein annäherndes Verständniss schaffen will. Es sei gleich im voraus für alle diese Methoden bemerkt, dass ausser den hauptsächlich hier in Betracht kommenden Alkaloiden und Glykosiden auch einige nicht streng hierher gehörige Stoffe wie Cantharidin, Pikrotoxin dabei

mit gefunden werden, was sehr erwünscht ist. Unangenehm dagegen ist, dass auch Ptomatine dabei oft mit gefunden werden, und dass dadurch die Aufsuchung des eigentlichen Giftes erschwert wird.

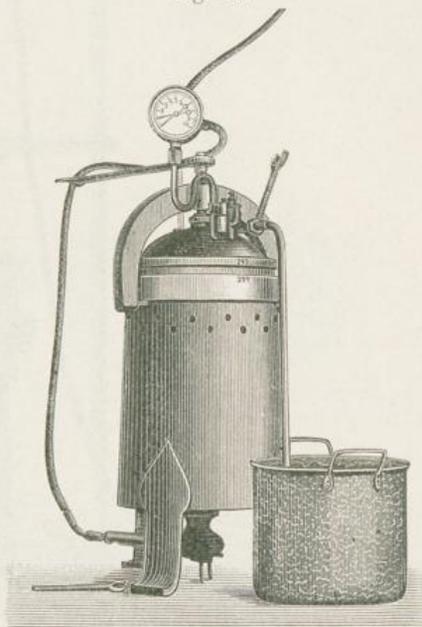
1. Extraktionsmethoden.

Ehe ein eigentlicher Nachweis eines Giftes durch Spezialreaktionen möglich ist, muss dasselbe selbstverständlich erst aus festen Massen oder breiförmigen Gemischen extrahiert und gereinigt werden. Solche Extraktionen kommen in Betracht bei der Untersuchung von Blättern, Rinden, Wurzeln, Kräutern, Früchten, Samen¹⁾, von giftigem Brot, giftigem Fleisch, Organen oder Darminhalt Vergifteter.

1. **Auskochen mit Wasser** ist natürlich die einfachste Extraktionsmethode, aber auch die unvollkommenste, weil viele Substanzen in Wasser unlöslich sind, weil viele andere durch das Kochen zersetzt werden, und weil menschliche oder tierische Organe dabei zu einem Brei werden würden. Immerhin aber bildet wenigstens beim Untersuchen von Pflanzenteilen das Auskochen die erste Manipulation, welche probeweise versucht werden muss. Hat man ausgekocht, so empfiehlt es sich, kochend heiss zu kolieren und zu filtrieren, da viele Substanzen beim Abkühlen wieder ausfallen. Umgekehrt giebt es aber auch einige Substanzen, welche im kalten Wasser gut löslich, in heissem aber unlöslich sind (Condurangin, Vincetoxin). Das Auskochen muss, falls es überhaupt eine wirksame Substanz löst, mit immer neuen Wassermengen fortgesetzt werden, bis nichts von der Substanz mehr in Lösung geht. Um dies wesentlich abzukürzen bezw. überhaupt erst möglich zu machen, muss man bei schwer löslichen Substanzen oder bei einer Droge mit sehr festem Gefüge der Zellen das Auskochen unter erhöhtem Druck in der sogen. Autoklave, früher als Papinscher Topf bezeichnet, vornehmen (Fig. 46). Der massiv gearbeitete Kessel hat einen mittels Bleidichtung hermetisch schliessenden Deckel. Ueber diesen wird ein schmiedeeiserner Bügel gesetzt und dieser mittels Schraube angezogen. Ein Manometer gestattet abzulesen, wieviel Atmosphären Druck vorhanden ist. Beim Öffnen des noch heissen Kessels lässt man den abströmenden Dampf, der sonst das ganze Zimmer füllen würde, in einen Topf mit kaltem Wasser ausströmen. Diese Methode des Auskochens bei erhöhtem Druck hat, wo es sich um faulende Massen handelt, gleichzeitig noch den grossen Vorteil, diese zu sterilisieren.

Ausziehen mit angesäuertem Wasser, kalt oder warm, kommt in Betracht, wo man ein alkaloidisches Gift vermutet, da freie Alkaloide in Wasser

Fig. 46.



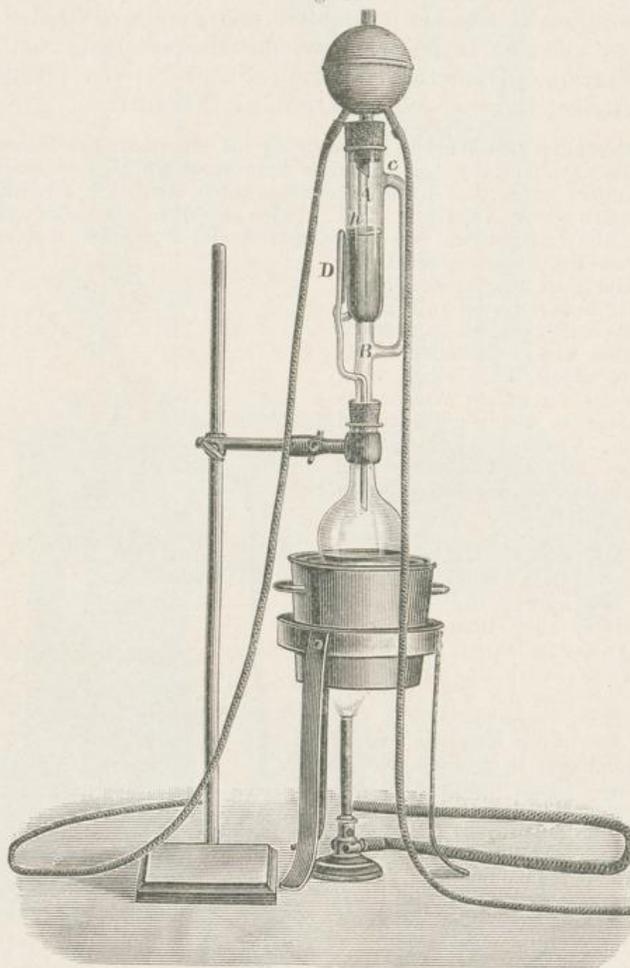
Autoklave zum Auskochen bei Ueberdruck.

¹⁾ Zusammenstellung sämtlicher Methoden zur Drogenextraktion und nachfolgenden Alkaloidbestimmung siehe bei O. Linde, Apothekerzeitung 1901, Nr. 6—9 (mit Litteratur). Siehe ferner N. Edm. Springer, Der Alkaloidnachweis, Breslau 1902 (mit zahlreichen wichtigen Tabellen).

häufig unlöslich, ihre Verbindungen mit Säuren aber löslich sind. Die am häufigsten verwandten Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure und Weinsäure. Natürlich gehen sehr viele fremde Stoffe mit in Lösung.

Ausziehen mit alkalischem Wasser kommt in Betracht, wo man eine giftige organische Säure extrahieren will, denn die Alkaliverbindungen vieler Säuren sind löslicher als die Säuren selbst. Als Alkali verwendet man meist Ammoniak. Nur wo mit dem Auszug sofort ein orientierender Tierversuch gemacht werden soll, muss statt Ammoniak Natrium carbonicum verwendet werden.

Fig. 47.

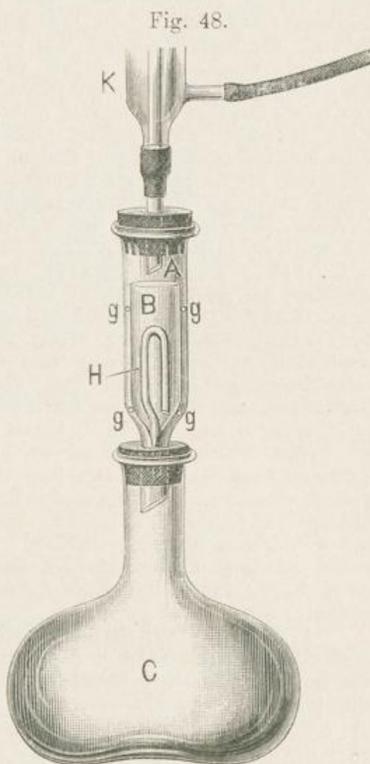


Soxhletscher Heberextraktionsapparat mit aufgesetztem Rückflusskühler.

2. **Ausziehen mit Alkohol**, warm oder kalt, ist namentlich bei Erbrochenem, Darminhalt und tierischen Organen angenehm, weil Schleimarten, Leim, Eiweiss, manche Farbstoffe und viele unorganische Salze in Alkohol um so unlöslicher sind, je konzentrierter er ist. Als Schattenseite dieser Methode muss aber angeführt werden, dass sie sehr kostspielig ist und reichliche Mengen von Gerbstoffen und Fetten mit in Lösung gehen lässt, während dies bei Wasser nicht der Fall ist. Es empfiehlt sich bei fettigen Massen daher, erst mit Wasser zu extrahieren und das eingedampfte Extrakt mit Alkohol auszuziehen. Die Alkaloide sind in Alkohol

meist gut löslich. Ein wichtiger Vorzug der Alkoholextraktion besteht darin, dass etwa vorhandene Fäulnis- und Gärungsvorgänge dadurch sistiert werden, sowie dass der Auszug durch Destillation leicht alkoholfrei zu bekommen ist.

3. **Extraktion mit Aether, Chloroform oder Gemischen beider** bei alkalischer Reaktion ist für Alkaloide, die in freiem Zustande meist leicht in Aether löslich sind, eine ungemein beliebte Abscheidungsmethode. Man bedient sich dabei des Soxhletschen Heberextraktionsapparates und zwar entweder in seiner ursprünglichen Form (Fig. 47) oder in einer der vielen modifizierten Formen von Flückiger, Knöfler, Szombathy (Fig. 48) etc. Alle Formen enthalten ein dünnes Heberrohr (D in Fig. 47, H in Fig. 48). Bis zur oberen Umbiegung desselben wird der Extraktionsraum (R in Fig. 47, B in Fig. 48), welcher mit der zerkleinerten Droge oder Masse angefüllt ist, durch die aus dem Kühler tropfende Extraktionsflüssigkeit allmählich angefüllt, worauf die Saugwirkung des Hebers beginnt und mit einem Male die Flüssigkeit in den unteren Kolben (C in Fig. 48) entleert, von wo sie von neuem verdampft und durch das Rohr Bc in Fig. 47 bzw. durch den engen Raum gg in Fig. 48 nach A und von da in den Kühler gelangt, um von neuem auf die Substanz zu tropfen. Beide Apparate verstatten eine vollkommene Erschöpfung einer möglichst wasserfreien, grobkörnigen Substanz bei Siedetemperatur des Extraktionsmittels mit ausserordentlich geringen Mengen des Mittels. Die kleinen Glasansätze bei gg verhindern nur das feste Anliegen des mit dem zu extrahierenden groben Pulver besickelten unten geschlossenen Gefässes B an dem unten verengten Cylinder A. Ist die zu untersuchende Substanz an sich breiförmig, so wird sie vorher mit gebranntem Gips verrührt bis zur Erstarrung der ganzen Masse, die nun zerkleinert, im Trockenschrank völlig getrocknet und dann erst in den Extraktionsapparat eingefüllt wird. Bei Fig. 47 wird die Masse in eine sogen. Extraktionshülse aus Pergamentpapier eingefüllt und diese dann in den Apparat eingesteckt. Betreffs der dem Aether anhaftenden Mängel wird bei den Ausschüttelungsmethoden gesprochen werden. Betreffs des Chloroforms darf nicht unverschwiegen bleiben, dass es in der Hitze auf einzelne empfindliche Substanzen zersetzend einwirken kann (E. Schmidt). Neuerdings wird statt des gewöhnlichen Extraktionsapparates oft auch der sogen. Perforator¹⁾ benutzt, welcher ebenfalls eine quantitative Ausbeute liefert.



Knöflerscher Extraktionsapparat mit aufgesetztem Liebig'schem Rückflusskühler.

2. Ausschüttelungsmethoden.

Sie kommen in Betracht, wo man das Gift nicht aus festen Massen, sondern aus Flüssigkeiten abtrennen will. Der Vorteil dieser Methoden besteht darin, dass man die Stoffe sehr rein gewinnt.

¹⁾ J. Gadamer, Arch. der Pharmazie Bd. 237, 1899, p. 68. — N. Edm. Springer, l. c. p. 109.

1. **Methode von Stas**¹⁾. Dieselbe bezieht sich auf die meisten damals bekannten Alkaloide, sowie auf einige Glykoside und indifferente Stoffe. Sie wurde von Stas bei Gelegenheit des berühmten Prozesses Bocarmé zum erstenmal angewandt, und es gelang damit, Nikotin in Organen und im Erdboden nachzuweisen. Sie wurde von Julius Otto und Robert Otto²⁾ vervollkommenet und heisst seitdem **Methode Stas-Otto**. Nach ihr wird das Untersuchungsmaterial mit Weinsäure angesäuert, mit dem gleichen Volumen Alkohol einige Zeit digeriert, filtriert, der Rückstand mit warmem sauren Alkohol gewaschen und das Filtrat zum Sirup eingedampft. Dieser wird mit starkem Alkohol innig gemischt, das klare Filtrat eingedunstet, mit Wasser aufgenommen, wenn nötig nochmals filtriert und nun schwach sauer mit Aether ausgeschüttelt, wobei Kolchicin, Pikrotoxin, Digitalin, Kantharidin, Acetanilid, Antipyrin, Koffein, Pikrinsäure, Salicylsäure etc. in Lösung gehen. Sodann wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und sofort von neuem mit Aether geschüttelt, wobei Akonitin, Atropin, Brucin, Kodein, Koniin, Delphinin, Emetin, Hyoscyamin, Narkotin, Nikotin, Papaverin, Physostigmin, Strychnin, Veratrin, Reste von Koffein und von Antipyrin gewonnen werden. Endlich wird das Alkali abgestumpft, nach Zusatz von Ammoniak nochmals mit Aether ausgeschüttelt, wobei das Apomorphin (mangelhaft) übergeht. Das Morphin geht überhaupt nicht in den Aether über, sondern muss aus angewärmter alkalischer Lösung mittels Chloroform (mit 10% Alkohol), Amylalkohol oder noch besser mittels Isobutylalkohol (Nagelvoort) ausgeschüttelt werden. Narcein und Cytisin verhalten sich analog dem Morphin. Falls Ptomatine anwesend sind, gehen diese ebenfalls mit über. Kurarin und Muskarin lassen sich überhaupt nicht ausschütteln.

Hilger und Küster³⁾ haben vorgeschlagen, die zu untersuchenden Massen mit weinsäurehaltigem Wasser bei 50–60° C. zu extrahieren, das Filtrat zu konzentrieren, mit Gips zu versetzen und einzutrocknen. Das saure Gipspulver wird, wie ich oben besprochen habe, im Perforator oder Extraktionsapparate mit Aether extrahiert, getrocknet, mit Soda alkalisch gemacht, nochmals getrocknet und wieder mit Aether extrahiert. Dabei soll selbst Morphin zunächst in Lösung gehen, aber sich nach einiger Zeit krystallinisch an den Wandungen des Apparates absetzen. Jansen⁴⁾ empfiehlt daher auch in diesem Falle für das Morphin Amylalkohol.

2. **Methode von Dragendorff**⁵⁾ bezieht sich auf alle nur denkbaren ausschüttelbaren Substanzen und beruht auf der Mitarbeit sehr zahlreicher Dorpater Schüler. Bei derselben extrahiert man die zu untersuchenden Massen mit sehr verdünnter Schwefelsäure bei 50° C., konzentriert zum Sirup, versetzt mit viel Alkohol und filtriert nach 24 Stunden. Jetzt hat man alle fraglichen organischen Substanzen in der Lösung, aus der man den Alkohol abdestilliert. Die klare, eventuell nochmals filtrierte saure Lösung wird erst mit Petroleumäther, dann zweimal mit Benzol und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Alsdann wird nach Entfernung des Chloroforms mit Ammoniak alkalisch gemacht und wiederum mit Petroleumäther, Benzol und Chloroform der Reihe nach ausgeschüttelt, sowie endlich auch noch mit Amylalkohol in der Wärme.

3. **Methode von Kippenberger**⁶⁾. Man erwärmt die 1% freie Schwefelsäure enthaltende, möglichst salzarme wässrige Flüssigkeit auf 30° und schüttelt nach dem Erkalten zweimal mit Petroläther aus. Er entzieht Fett, Spuren von Veratroidin und Jervin, sowie Xanthinbasen in geringer Menge. Nachdem

¹⁾ Journ. de chimie méd. [3] T. 7, 1851, p. 458; Bullet. de l'Acad. de Méd. de la Belgique T. 9, 1851, p. 304. Interessante Einzelheiten über das kummervolle Leben dieses verdienstvollen Forschers siehe in W. Spring, Sur la vie et les travaux de Jean-Servais Stas. Bruxelles 1892.

²⁾ Liebigs Annalen Bd. 100, 1856, p. 44. Ferner das schon S. 11 citierte Werk.

³⁾ Mitteilungen aus dem pharmac. Inst. zu Erlangen Bd. 2, 1889, p. 291.

⁴⁾ R. Jansen, Beitrag zum gerichtlich-chemischen Nachweis der Alkaloide mit spez. Berücksichtigung von Strychnin, Brucin, Apomorphin, Veratrin, Kolchicin, Digitalin und Morphin unter Anwendung des Gipsverfahrens. Diss. Erlangen 1893.

⁵⁾ Siehe das S. 12 citierte Werk.

⁶⁾ C. Kippenberger, Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Berlin 1897. Ztschr. analyt. Chem. Bd. 34, 1895, p. 294 und Bd. 39, 1900, p. 290.

auf dem Wasserbade der Petroläther beseitigt ist, wird die noch saure Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Es werden erhalten: Kolchicin, Digitalin, Pikrotoxin, Kantharidin, Papaverin, Aconitin, Narkotin, Jervin, Geissospermin, Koffein, Sulfonal, geringe Mengen Delphinin, Brucin, Emetin und Thebain, sowie Spuren von Narcein, Strychnin, Veratrin und Kokain. Nummehr wird schwach alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Es resultieren: Spartein, Koniin, Nikotin, Atropin, Kodein, Pelletierin s. Punicin, Emetin, Brucin, Strychnin, Veratrin, Delphinin, Pilocarpin, Apomorphin, Hyoscyamin, Daturin, Skopolamin, Reste von Narkotin, Papaverin, Aconitin und Koffein. Chloroform, welches 10% Alkohol enthält, entzieht nach Sättigen mit Kochsalz und Vermischen mit konzentriertem Natriumkarbonat das Morphin, Narcein und Strophanthin. Um Alkaloide aus verwesenden Kadavern zu gewinnen, schlägt Kippenberger vor, zur Beseitigung von Pepton, Albumosen und Eiweissen bei 30–40° reichlich Gerbsäure in die weinsaure Flüssigkeit einzutragen. Dabei fallen mit den genannten Stoffen auch die Alkaloide als Tannate nieder, lassen sich jedoch durch Glycerin wieder in Lösung bringen, während jene anderen Stoffe ungelöst bleiben sollen. Auf die zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide gemachten Vorschläge unseres Autors gehe ich hier nicht ein. — Die Kippenbergersche Methode hat Einwände erfahren, so von M. v. Senkowski¹⁾, Beckurts²⁾, H. Proelss³⁾, J. Weiss⁴⁾, während H. Thoms⁵⁾ sie bei vergleichenden Versuchen recht brauchbar fand.

3. Fällungsmethoden.

Bei den Fällungsmethoden kommt es zum Teil darauf an, aus einem bunten Gemisch von organischen und unorganischen Substanzen die Hauptmenge der uns hier nicht interessierenden, die chemischen Isolations- und Reinigungsversuche störenden fremden Bestandteile wie Farbstoffe, Gerbstoffe, Eiweisse, Schleimstoffe etc. durch Fällung zu beseitigen; teils kommt es darauf an, gerade umgekehrt die zu suchenden Substanzen in den Niederschlag zu bekommen. Gelingt es bei einem bunten Gemisch von Substanzen nicht, durch Kolieren und Filtrieren eine klare Flüssigkeit zu bekommen (z. B. wegen Anwesenheit von fein verteiltem Fett oder von Fäulnisbakterien), so haben die Fällungsmethoden der nicht aktiven Stoffe gleichzeitig noch eine grosse Bedeutung als Klärungsmethoden, denn die Niederschläge reissen von den suspendierten Partikelchen stets reichliche Mengen mechanisch mit nieder.

1. **Fällung mit Alkohol**, eventuell unter anhaltendem Kochen, ist eine der gewöhnlichsten Prozeduren bei der Analyse von Giften und daher auch schon oben mehrfach erwähnt. In angesäuerten Alkohol gehen fast alle Alkaloide und Glykoside, sowie die meisten uns hier interessierenden organischen Säuren und Bitterstoffe dabei über, während Eiweiss, Schleim, unorganische Salze und viele Farbstoffe darin wenig löslich oder unlöslich sind.

2. **Fällung der wässrigen Auszüge durch Eiweisskoagulation in der Hitze** geht bei fast allen Auszügen aus pflanzlichen und aus tierischen Teilen vor sich, namentlich falls die Reaktion nur eben spurweise sauer ist. In der Technik setzt man häufig Flüssigkeiten absichtlich Eiweisslösungen zu, damit diese bei der Koagulation klärend wirken sollen. Man kann die klärende Wirkung dadurch noch erhöhen, dass man vor dem Erhitzen auch noch mit Wasser geschütteltes und dadurch in feinste Fasern aufgelöstes Filtrirpapier zusetzt, welches bei der Koagulation mit niedergerissen wird. Von Alkaloiden wird kein einziges durch

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. Bd. 37, 1898, p. 359.

²⁾ Analytische Chemie (Stuttgart 1896) p. 422; Chem. Cbl. 1897, Bd. 1, p. 205; Ztschr. analyt. Chem. Bd. 40, 1901, p. 746.

³⁾ Apotheker-Ztg. 1901, Nr. 37, p. 325.

⁴⁾ M. m. W. 1902, p. 367.

⁵⁾ Ber. d. pharmac. Ges. Jg. 6, 1896, p. 276.

Kochen unlöslich und von Glykosiden nur das unter dem Namen Condurangin bekannte Glykosidgemisch aus Cortex Condurango. Geschädigt wird durch energisches Kochen von Alkaloiden namentlich das Kokain.

3. **Fällung mittels Tannin**, welches in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung unter beständigem Umrühren dem eiweisshaltigen Gemisch (ohne zu erhitzen) tropfenweise zugesetzt wird, solange jeder Tropfen noch einen neuen intensiven Niederschlag hervorruft. Dabei ist zu bedenken, dass dieses Reagens auch viele Alkaloide und Glykoside fällt (vergl. S. 137), und es muss daher nach der Filtration Filtrat und Niederschlag berücksichtigt werden.

4. **Fällung durch Schütteln mit Kohle oder Kieselgur**. Frisch geglühte Tierkohle, Blutkohle oder sogen. Pflanzenblutkohle liefert, trüben Flüssigkeiten zugesetzt, in vielen Fällen nach kurzem Digerieren ein fast wasserklares Filtrat, indem die Farbstoffe von der Kohle zurückgehalten werden. Man vergesse aber nie, dass auch Gifte von ihr mit niedrigeren werden (Strychnin, Bitterstoffe); es empfiehlt sich daher, die Kohle nach dem Filtrieren zu trocknen und mit heissem Alkohol zu extrahieren. Gereinigter Kieselgur (Terra silicea) wirkt ähnlich wie Kohle entfärbend, aber nicht niederreissend.

5. **Fällung mit Bleiacetat**. Das neutrale Bleiacetat (Bleizucker) ruft in tierischen und pflanzlichen Auszügen stets voluminöse Fällung von Bleiphosphat, -karbonat, -tannat etc. hervor und klärt dieselben sehr wesentlich. Von giftigen Substanzen werden allerhöchstens Säuren und saure Glykoside mitgefällt. Wo es sich nur um die Verarbeitung pflanzlicher Teile handelt, da empfiehlt es sich, häufig die sauren spirituösen Auszüge mit Kalkbrei, Magnesium- oder Baryumhydroxyd statt mit Blei zu fällen. Namentlich Chlorophyll fällt mit Baryt quantitativ.

6. **Fällung nach Sonnenschein¹⁾ und Palm**. Man zieht die zu untersuchenden Substanzen mit salzsäurehaltigem Wasser aus, verdampft den Auszug bei 30° C. zur Sirupkonsistenz, verdünnt mit Wasser, filtriert wieder und fällt das Filtrat mit Phosphormolybdänsäure. Dieser Niederschlag schliesst alle Alkaloide ein, aber nicht alle Glykoside und auch nicht das Pikrotoxin und Digitalin. Man wäscht ihn mit Wasser aus, welches etwas vom Reagens enthält, und spült ihn in einen Kolben. Dann setzt man im Ueberschuss Barythydrat zu und destilliert bei Kochhitze. Die übergehenden Dämpfe werden in salzsaurem Wasser aufgefangen und enthalten Ammoniak und alle flüchtigen Basen. Man unterbricht die Destillation, wenn nur noch Wasser übergeht, fällt nach dem Abkühlen den Baryt durch CO₂, verdampft ohne filtriert zu haben zur Trockne und zieht mit starkem Alkohol sämtliche durch den Baryt aus der Phosphormolybdänverbindung frei gemachten fixen Alkaloide (und Ptomatine) aus. Palm modifizierte diese Methode dahin, dass man die Extraktion der Organe resp. des Speisebreis mit schwach schwefelsaurem Wasser vornimmt und die filtrierten Auszüge mit Bleizuckerlösung fällt. Vergl. darüber oben. Jetzt wird filtriert und mit ammoniakalischem Bleiessig gefällt, wobei fast alle Glykoside, also z. B. Sapo-toxin, Digitalin, Digitalein, Konvallamarin, Helleborein, Adonidin etc., sowie auch das Pikrotoxin fallen. Dieser Niederschlag wird nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff für sich untersucht. Das Filtrat desselben, welches ziemlich klar ist und weder Zucker noch Leim noch Farbstoffe enthält, wird mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss zersetzt, wobei alles Blei als Sulfat ausfällt. Das Filtrat wird jetzt mit Phosphormolybdänsäure gefällt und, wie vorhin angegeben, weiter behandelt.

7. **Fällung nach Brieger²⁾**, besonders geeignet zum Aufsuchen von Ptomatinen in Leichenteilen. Die zerhackten Teile werden mit salzsaurem Wasser ausgezogen und für einige Minuten auch ausgekocht. Dann wird filtriert und das Filtrat zum Sirup eingedunstet und mit 96%igem Alkohol im Ueberschuss versetzt, wobei vieles unlöslich wird (Eiweiss, Leim etc.). Die alkoholische Lösung wird filtriert und noch warm mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt und vom Bleiniederschlag, der keine Basen enthält, abfiltriert. Das Filtrat wird mittels Schwefelwasserstoff entbleit und die dabei resultierende klare Lösung mit alkoholischer Sublimatlösung gefällt. Dieser Niederschlag enthält einen Teil Ptomatine und Alkaloide und das Filtrat den Rest derselben, der nach Beseiti-

¹⁾ Liebigs Ann. Bd. 104, 1857, p. 45. Ferner verweise ich auf das S. 11 bereits genannte Werk Sonnenscheins (p. 312).

²⁾ L. Brieger, Untersuchungen über Ptomaine; dritter Teil. Berlin 1886.

gung von Quecksilber und Alkohol mit Phosphormolybdänsäure gefällt wird. Wie dann die Ptomaine weiter isoliert werden, muss im Originale nachgesehen werden.

V. Ueber die gewöhnlichen Nachweismittel namentlich für Alkaloide und Glykoside.

Die im Nachstehenden zu besprechenden Reagentien sind in der chemischen Toxikologie ganz unentbehrlich. Ihre Handhabung ist eine so einfache, dass auch der Mediziner sich wohl derselben bedienen kann; er bedenke nur, dass dieselben erst bei rein dargestellten ausgeschüttelten Stoffen sichere Ergebnisse liefern, nicht aber bei schmierigen Extrakten. Der Art nach kann man diese Reagentien in zwei Gruppen teilen, von denen die erste sich zu den soeben beschriebenen Fällungsmethoden eng anschliesst, ja z. T. damit identisch ist. Soweit diese Reagentien für sehr viele Alkaloide oder Glykoside passend sind, werden sie auch als Gruppenreagentien bezeichnet; soweit sie nur für einen einzigen Stoff Geltung haben, heissen sie Spezialreagentien. Es ist selbstverständlich, dass die letzteren mehr in den speziellen Teil des Buches gehören als hierher. Weiter kann man unsere Reagentien in qualitative und quantitative einteilen. Ich werde über die quantitative Bestimmung nach den Fällungsreagentien sprechen.

1. Fällungsreagentien.

Ich muss mich aus Raumangel auf folgende zwei Tabellen (S. 136 bis 137) beschränken. Die erste enthält diejenigen Fällungsreagentien, welche gewöhnlich nach Autoren²⁾ benannt werden, in alphabetischer Reihenfolge. Freilich könnten einzelne Reagentien unter noch mehr Autoren, als ich genannt habe, aufgeführt werden. Die zweite Tabelle enthält diejenigen Reagentien, welche nicht nach Autoren genannt werden. Für alle diese Reagentien ist wässrige Lösung selbstverständlich.

2. Quantitative Bestimmung.

Wie für alle chemischen Substanzen, so kommt auch für Gifte zum Zweck der quantitativen Bestimmung in erster Linie die Wägung der rein dargestellten Substanzen in Betracht. Indessen ist diese Form der Bestimmung der ausserordentlich kleinen Mengen wegen, welche der Chemiker zu bestimmen hat, bei Alkaloiden und andern stark wirkenden Stoffen meist ausgeschlossen. Ein zweiter Weg der Bestimmung der Alkaloide ist der, eine das Gewicht des Giftes bedeutend vermehrende Verbindung herzustellen und diese zu wägen. In dieser Beziehung haben namentlich die Platin-

¹⁾ Eine ausführliche Tabelle der nach Autoren benannten Reagentien lieferten Ferd. Jean und G. Mercier, Reagentien für spez. chem. u. pharm. Zwecke, übersetzt von P. Duden. Weimar 1897. Siehe auch bei N. E. Springer l. c. p. 1—49.