

A n h a n g.

I.

Verhalten der wichtigsten officinellen Alkaloide zu Reagentien und deren Ausmittlung in systematischem Gange.

§. 229.

Ungleich schwieriger, als die Unterscheidung und Ausmittlung der meisten anorganischen Basen, ist die Auffindung und Trennung der Alkaloide durch Reagentien. Liegt auch ein Grund dieser grösseren Schwierigkeit darin, dass fast keine der Verbindungen, welche die Alkaloide mit anderen Körpern eingehen, völlig unlöslich oder durch Farbe und sonstige Eigenschaften besonders ausgezeichnet sind, so ist doch als der hauptsächlichste der Mangel an erschöpfenden Untersuchungen über die Salze und anderweitigen Verbindungen der Alkaloide, sowie über ihre Zersetzungsproducte zu betrachten. Aus dem letzteren Grunde folgt, dass wir die Reactionen meist nur in ihrer äusseren Erscheinung auffassen, nicht aber auf ihre Ursachen zurückführen können, wodurch es unmöglich ist, alle Bedingungen zu erkennen, welche auf das Eintreten der Reactionen modificirend einwirken.

Wenngleich daher ein Versuch, die wichtigsten Alkaloide in ihrem Verhalten zu Reagentien zu charakterisiren und daraus eine Methode zu entwickeln, wie sie von einander getrennt oder wenigstens neben einander erkannt werden können, zur Zeit den Stempel der Vollkommenheit noch nicht tragen kann, so habe ich ihn doch, mich stützend auf eine grosse Reihe eigener Versuche, gemacht, damit junge Chemiker, namentlich Pharmaceuten, für welche der Gegenstand ein besonderes Interesse hat, sich auch in dieser Art von analytischen Versuchen zu üben im Stande sind.

Wir berücksichtigen im Folgenden, behufs der Eintheilung der Alkaloide in Gruppen, weder ihr Vorkommen noch ihre Zusammensetzung, sondern wählen, unserem speciellen Zwecke gemäss und in Uebereinstim-

mung mit unserem bisherigen Verfahren, das Verhalten derselben zu gewissen allgemeinen Reagentien als Eintheilungsgrund. Fast alle anzu-
führenden Reactionen sind von mir selbst vielfach geprüft worden.

Bei mehreren Alkaloiden haben neuere Untersuchungen nachgewiesen, dass sie in dem Zustande, in welchem sie nach den gewöhnlichen Darstellungsmethoden erhalten werden, in dem sie im Handel vorkommen und in der Pharmacie Verwendung finden, nicht als einfache organische Körper zu betrachten sind, sondern aus mehreren, oft vielen, einander sehr nahe stehenden Alkaloiden bestehen. So enthält z. B. das gewöhnliche Narcotin drei oder vier homologe Basen, — so hat Schützenberger durch fractionirte Krystallisation aus sogenanntem Brucin zehn verschiedene, einander in Betreff der Krystallform und des Verhaltens zu Salpetersäure gleiche, in Betreff ihrer Zusammensetzung und ihrer Löslichkeit in Wasser aber verschiedene, Alkaloide dargestellt etc. — Auf diese Varietäten, welche im Hinblick auf ihre Reactionen noch so gut wie nicht studirt sind, konnte ich daher im Folgenden nicht Rücksicht nehmen; die Angaben beziehen sich vielmehr auf die Alkaloide, wie man solche bisher als rein betrachtete.

I. Flüchtige Alkaloide.

Die flüchtigen Alkaloide sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und lassen sich sowohl im reinen Zustande, als auch mit Wasser verflüchtigen. Man erhält sie daher im Destillate, wenn man ihre Salze mit starken fixen Basen und Wasser destillirt. Ihre Dämpfe bilden, mit denen flüchtiger Säuren zusammenkommend, Nebel.

1. Nicotin ($C_{10}H_{14}N_2$).

§. 230.

1. Das Nicotin stellt im völlig reinen Zustande eine farblose, nach Einwirkung der Luft aber eine etwas gelbliche oder bräunliche, ölige Flüssigkeit dar von 1,048 specif. Gewicht. Es siedet bei $250^{\circ}C$, zersetzt sich aber dabei zum Theil, im Wasserstoffstrom dagegen destillirt es zwischen 100° und $200^{\circ}C$. unzersetzt über. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen.

Das Nicotin riecht eigenthümlich, unangenehm, etwas ätherisch, an Taback erinnernd. Beim Erhitzen entwickelt es betäubenden Tabacksgeruch. Es schmeckt scharf, brennend, wirkt sehr giftig. Es bewirkt auf Papier einen langsam wieder verschwindenden durchscheinenden Flecken, es bräunt Curcuma- und bläut geröthetes Lack-

Fresenius, qualitative Analyse.

muspapier. Deutlicher als bei dem reinen Nicotin treten diese Reactionen bei seiner concentrirten wässerigen Lösung hervor.

2. Das Nicotin hat den Charakter einer ziemlich starken Base, es fällt Metalloxyde aus ihren Lösungen und bildet mit Säuren Salze. Dieselben sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich, zum Theil krystallisirbar, geruchlos, aber von starkem Tabacksgeschmack. Ihre Lösungen liefern, mit Kalilauge destillirt, ein Nicotin enthaltendes Destillat. — Neutralisirt man dies mit Oxalsäure und verdampft, so erhält man oxalsaures Nicotin, welches von etwa beigemengtem oxalsaurem Ammon durch Weingeist, worin ersteres löslich, letzteres unlöslich ist, getrennt werden kann.
3. Schüttelt man eine wässerige Lösung von Nicotin oder eine mit Kali- oder Natronlauge versetzte Lösung eines Nicotinsalzes mit Aether, so wird das Nicotin von dem Aether aufgenommen. Lässt man denselben auf einem Uhrglase verdunsten, so bleibt das Nicotin in Tropfen und Streifen zurück. Erwärmt man das Uhrglas, so verflüchtigen sich die Tropfen in weissen, stark riechenden Dämpfen.
4. *Platinchlorid* fällt wässerige Nicotinlösungen weisslich-gelb. Der Niederschlag ist flockig. Erhitzt man die ihn enthaltende Flüssigkeit, so löst er sich, scheidet sich aber bei fortgesetztem Erhitzen sehr bald wieder aus in Gestalt eines orangegelben, krystallinischen, schweren Pulvers, welches unter dem Mikroskop als aus rundlichen Krystallkörnern bestehend erscheint. — Versetzt man eine mit Salzsäure übersättigte ziemlich verdünnte Nicotinlösung mit Platinchlorid, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Nach einiger Zeit aber scheidet sich das Doppelsalz in, schon mit unbewaffnetem Auge erkennbaren, Kryställchen (schiefen, vierseitigen Säulen) aus.
5. *Goldchlorid* erzeugt einen röthlich-gelben, flockigen, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag.
6. Eine Auflösung von *Jod in Jodkaliumlösung*, in geringer Menge zu einer wässerigen Nicotinlösung gesetzt, erzeugt einen gelben, nach einiger Zeit wieder verschwindenden Niederschlag. Fügt man mehr Jodlösung hinzu, so entsteht ein reichlicher kermesfarbiger Niederschlag. Aber auch dieser verschwindet nach einiger Zeit wieder.
7. Eine Auflösung von *Gerbsäure* bewirkt einen starken weissen Niederschlag. Fügt man etwas Salzsäure hinzu, so löst sich derselbe.
8. Fügt man zu überschüssiger *Quecksilberchloridlösung* eine wässerige Nicotinlösung, so entsteht ein reichlicher, flockiger, weisser Niederschlag. Setzt man jetzt Salmiaklösung in nicht zu geringer Menge hinzu, so löst sich derselbe ganz oder grösstentheils. Sehr bald aber trübt sich die Flüssigkeit wieder und setzt einen schweren weissen Niederschlag ab.

2. Coniin ($C_{16}H_{15}N$).

§. 231.

1. Das Coniin stellt eine farblose, ölige, durch Luftwirkung braun werdende Flüssigkeit dar von 0,88 specif. Gewicht. — Es siedet im reinen Zustande bei $212^{\circ}C$. und destillirt, im Wasserstoffstrom, unzersetzt über, während es, in lufthaltigen Gefässen destillirt, sich bräunt und theilweise zerlegt; mit Wasserdämpfen geht es leicht über. Es löst sich in Wasser schwierig. 100 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur nehmen 1 Thl. Coniin auf. Die Lösung trübt sich beim Erwärmen, klärt sich aber wieder in der Kälte. Mit Weingeist und Aether mischt sich Coniin in allen Verhältnissen. — Die wässrige und alkoholische Lösung zeigen stark alkalische Reaction.

Das Coniin hat einen sehr starken, widerlich stechenden, den Kopf einnehmenden Geruch, einen höchst scharfen und widerlichen Geschmack und wirkt sehr giftig.

2. Das Coniin ist eine starke Basis, fällt daher Metalloxyde aus ihren Lösungen ähnlich dem Ammon und bildet mit Säuren Salze; dieselben sind in Wasser und Weingeist löslich, auch Aether löst manche Coniinsalze, z. B. das schwefelsaure, etwas. Das salzsaure Coniin krystallisirt leicht; die kleinste Menge Coniin mit einer Spur Salzsäure zusammengebracht, liefert in kürzester Zeit eine entsprechende Menge nicht zerfliesslicher rhombischer Krystalle (Th. Wertheim), das schwefelsaure Coniin krystallisirt erst nach sehr langem Stehen *). — Die Lösungen der Coniinsalze färben sich beim Verdampfen unter theilweiser Zersetzung des Coniins bräunlich. Die Salze zeigen trocken keinen, befeuchtet einen nur schwachen Coniingeruch, entwickeln ihn aber sofort stark, wenn Natronlauge hinzugefügt wird; destillirt man dann, so geht ein coniinhaltiges Destillat über. Neutralisirt man dasselbe mit Oxalsäure, verdampft und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so löst sich das oxalsaure Coniin, während etwa beigemengtes oxalsaures Ammon unlöslich bleibt.

Da das Coniin in Wasser schwer und in wässrigen Alkalien noch schwerer löslich ist, so trübt sich eine concentrirte Coniinsalzlösung milchig, wenn man Natronlauge zusetzt. Die anfangs ausgeschiedenen Tröpfchen vereinigen sich allmählich und sammeln sich auf der Oberfläche.

3. Schüttelt man die wässrige Auflösung eines Coniinsalzes mit *Natronlauge* und *Aether*, so wird das Coniin von dem Aether aufgenommen.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 397.

Lässt man denselben auf einem Uhrglase verdunsten, so bleibt das Coniin in gelblich gefärbten öligen Tropfen zurück.

4. *Concentrirte Salpetersäure* färbt das Coniin schön blutroth, — *Schwefelsäure* purpurroth, später olivengrün.
5. *Goldchlorid* erzeugt einen gelblich-weissen, in Salzsäure nicht löslichen, *Quecksilberchlorid* einen starken weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. *Platinchlorid* fällt die wässrige Lösung der Coniinsalze nicht, denn die dem Platinsalmiak entsprechende Coniinverbindung ist zwar in Weingeist und Aether unlöslich, aber in Wasser löslich. Auch beim Kochen mit Weingeist löst sich das Doppelsalz. Beim Erkalten scheidet es sich amorph aus.
6. Zu einer Lösung von *Jod in Jodkalium* und Wasser, sowie zu *Gerb säurelösung* verhält sich Coniin wie Nicotin.
7. *Chlorwasser* erzeugt in einer Mischung von Wasser und Coniin eine starke weisse Trübung.
8. Bringt man wässrige Coniinlösung mit einer Auflösung von Albumin zusammen, so coagulirt das Albumin. (Diese Reaction hat mit dem Coniin von allen flüchtigen Alkaloiden nur das Anilin gemein.)

Die flüchtigen Alkaloide sind am leichtesten im reinen Zustande zu erkennen. Man wird daher zu ihrer Erkennung stets zunächst danach trachten, sie im reinen Zustande zu erhalten. Der Weg, welcher dazu gelangen lässt, ist bei Nicotin wie Coniin der nämliche und oben bereits bezeichnet. Man destillirt unter Zusatz von Natronlauge, neutralisirt durch Oxalsäure, verdampft, löst in Alkohol, lässt die Lösung verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fügt Natronlauge zu, schüttelt mit Aether und lässt die ätherische Lösung verdunsten. Das Coniin unterscheidet sich vom Nicotin namentlich durch seinen Geruch, seine Schwerlöslichkeit in Wasser und sein Verhalten zu Chlorwasser, zu Platinchlorid und zu Albumin.

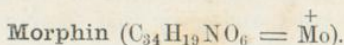
II. Nicht flüchtige Alkaloide.

Die nicht flüchtigen Alkaloide sind fest, sie lassen sich mit Wasser nicht überdestilliren.

Erste Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali oder Natron gefällt und im Ueberschusse des Fällungsmittels mit Leichtigkeit wieder gelöst werden.

Von den hier in Betracht kommenden Alkaloiden gehört in diese Gruppe nur



§. 232.

1. Das krystallisirte Morphin ($\overset{+}{\text{Mo}} + 2 \text{ aq.}$) stellt in der Regel farblose, glänzende rhombische Säulen oder (durch Fällung erhalten) ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Es schmeckt bitterlich, löst sich sehr schwierig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser. Kalter Alkohol löst etwa $\frac{1}{90}$, kochender $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{20}$ seines Gewichts. Die Auflösungen reagieren, ebenso wie die in heissem Wasser, deutlich alkalisch. In Aether ist das Morphin fast unlöslich, in Amylalkohol, namentlich heissem, löst es sich, in Benzol ist es unlöslich (Rodgers), in Chloroform sehr schwer löslich (Pettenkofer). Bei mässiger Hitze verliert das krystallisirte Morphin die beiden Aequivalente Wasser. — Bei vorsichtiger stärkerer Erhitzung lässt sich das Morphin unzersetzt sublimiren*).
2. Das Morphin neutralisirt Säuren vollständig und bildet damit die Morphinsalze. Dieselben sind meistens krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether und Amylalkohol, von widerlich bitterem Geschmack.
3. Kali und Ammon schlagen aus den Auflösungen der Morphinsalze (meistens erst nach einiger Zeit) $\overset{+}{\text{Mo}} + 2 \text{ aq.}$ in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers nieder. Umrühren und Reiben der Glaswände unter der Flüssigkeit befördert seine Abscheidung. Der Niederschlag löst sich sehr leicht in überschüssigem Kali, schwieriger in Ammon, auch von Chlorammonium und Kohlensäurem Ammon wird er, von letzterem aber nur schwierig, gelöst.

*) Ueber die Art wie dies am zweckmässigsten zu bewerkstelligen und die Verwerthung des Sublimates zu mikroskopischer Diagnose vergl. Helwig (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 43), ausführlicher und durch Abbildungen photographirter mikroskopischer Präparate erläutert in „das Mikroskop in der Toxikologie von Dr. A. Helwig,“ Mainz bei V. von Zabern 1864. — Ich bemerke dazu, dass es zum Gelingen der interessanten Versuche nothwendig ist, dass die Alkaloide vollkommen rein und frei von allen anhaftenden fremden organischen Substanzen sind.

4. Kohlensaures Kali und kohlensaures Natron bewirken denselben Niederschlag, wie Kali und Ammon. Im Ueberschusse der Fällungsmittel ist er unlöslich. Setzt man daher zu einer Lösung von Morphin in kaustischem Kali ein fixes doppelt-kohlensaures Alkali oder leitet man Kohlensäure ein, so scheidet sich, namentlich nach vorhergegangenen Kochen, $\text{Mo} + 2 \text{aq.}$ als krystallinisches Pulver ab. Bei genauerer Betrachtung, namentlich mit der Loupe, sieht man deutlich, dass es aus kleinen spiessigen Krystallen besteht; bei 100facher Vergrösserung erscheinen dieselben als rhombische Säulen.
5. Doppelt-kohlensaures Natron oder Kali schlagen aus den Lösungen neutraler Morphinsalze nach ganz kurzer Zeit wasserhaltiges Morphin als Krystallpulver nieder. Der Niederschlag ist im Ueberschusse der Fällungsmittel unauflöslich. Angesäuerte Morphinsalzlösungen werden in der Kälte nicht gefällt.
6. Bringt man Morphin oder eine Morphinverbindung in fester Form oder in concentrirter Lösung mit starker Salpetersäure zusammen, so erhält man eine rothe bis gelbrothe Flüssigkeit. Verdünnte Lösungen verändern ihre Farbe nach dem Zusatze der Säure in der Kälte nicht, beim Erhitzen nehmen sie eine gelbe Farbe an.
7. Uebergiesst man Morphin oder eine Morphinverbindung mit 4 bis 6 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so erfolgt Auflösung ohne Färbung; fügt man nach dem Erkalten 8 bis 20 Tropfen einer etwas Salpetersäure enthaltenden Schwefelsäure*) und dann 2 bis 3 Tropfen Wasser zu, so erfolgt violettrothe Färbung (gelindes Erwärmen begünstigt die Reaction), und bringt man endlich 4 bis 6 linsengrosse Stückchen pulverfreien Braunsteins oder ein Körnchen chromsaures Kali (Otto) hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv mahagonibraun. Verdünnt man dann in einem abzukühlenden Proberöhrchen mit 4 Theilen Wasser und fügt Ammon zu, bis fast neutral, so entsteht eine schmutziggelbe Färbung, die beim Uebersättigen mit Ammon braunroth wird, ohne einen bemerkenswerthen Niederschlag abzusetzen (J. Erdmann). — Nach A. Husemann**) tritt die Violettfärbung der schwefelsauren Morphinlösung durch Salpetersäure erst ein, wenn das Morphin eine Veränderung erlitten hat. Sie erfolgt sogleich, wenn man die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure auf 100° bis 150° erhitzt. Lässt man nach dem Erkalten einen Tropfen Salpetersäure in die Lösung fallen, so entsteht prachtvolle dunkelvio-

*) Die Säure ist auf folgende Art zu bereiten: Man nehme 6 Tropfen einer Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht und mische sie mit 100 CC. Wasser. Davon lasse man 10 Tropfen zu 20 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure fliessen.

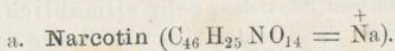
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 150.

lette Färbung, die sich am Saume mehrere Minuten hält, im Centrum aber bald in ein dunkles Blüthroth übergeht, welches allmählich, aber ziemlich langsam, blasser wird. Unterchlorigsaurer Natron wirkt wie Salpetersäure. (Höchst empfindliche Reaction.) — Beim Erhitzen des Morphins mit Schwefelsäure über 150° C. tritt eine vorübergehende hellroth-violette und endlich eine schmutzig grünliche Färbung ein.

8. Neutrales Eisenchlorid färbt concentrirte neutrale Lösungen von Morphinsalzen schön dunkelblau. Freie Säure macht die Färbung verschwinden. Enthalten die Lösungen thierische oder vegetabilische Extractivstoffe oder essigsaure Salze beigemischt, so wird die Färbung unrein und minder deutlich.
9. Bringt man Jodsäure mit einer Lösung von Morphin oder mit der eines Morphinsalzes zusammen, so scheidet sich Jod ab. Waren die Lösungen wässrig und concentrirt, so erscheint es als kermesbrauner Niederschlag, waren sie alkoholisch oder verdünnt, so ertheilt es denselben eine braune oder gelbbraune Farbe. Setzt man der Flüssigkeit vor oder nach dem Zusatze der Jodsäure Stärkekleister zu, so wird die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend gesteigert, indem die blaue Färbung des entstehenden Jodamylums bis zu weit grösserer Verdünnung sichtbar ist, als die braune des Jods. — Da andere stickstoffhaltige Körper (Eiweiss, Casein, Fibrin etc.) die Jodsäure ebenfalls reduciren, so hat die blosse Jodabscheidung nur einen relativen Werth; fügt man aber nach Zusatz der Jodsäure Ammon zu, so wird, wenn die Jodausscheidung durch andere Substanzen bedingt war, die Flüssigkeit farblos, während bei Morphin eine viel intensivere Färbung entsteht (Lefort*).

Zweite Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden, und welche durch doppelt-kohlensaures Natron auch aus sauren Lösungen Fällung erleiden, sofern dieselben nicht verdünnter sind als 1 : 100; Narcotin, Chinin, Cinchonin.



§. 233.

1. Das krystallisirte Narcotin ($Na^+ + aq.$) stellt in der Regel farblose, glänzende, gerade rhombische Säulen, oder (durch Alkalien gefällt)

*) Lefort (Zeitschr. für analyt. Chem. 1. 134) empfiehlt zur sicheren Entdeckung kleiner Morphiummengen folgende Art, die Reactionen hervorzurufen: Man tränke

ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver dar. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich in der Kälte schwer, beim Erhitzen wird es etwas leichter aufgenommen. In Substanz ist es geschmacklos, seine alkoholische oder ätherische Lösung schmeckt sehr bitter. Pflanzenfarben verändert es nicht. Bei 170° C. schmilzt es unter Verlust von 1 Aeq. Wasser.

2. Das Narcotin löst sich leicht in Säuren, indem es sich mit denselben zu Salzen vereinigt. Diese reagiren immer sauer. Die mit schwachen Säuren werden durch viel Wasser und, wenn die Säuren flüchtig sind, auch beim Abdampfen zersetzt. Die meisten sind unkrySTALLISIRBAR und auFLÖSLICH in Wasser, Alkohol und Aether; sie schmecken bitter.
3. Reine, einfach- und doppelt-kohlensaure Alkalien fallen aus den Auflösungen der Narcotinsalze $\text{Na}^+ \text{aq.}$ sogleich als weisses Pulver, welches sich bei 100facher Vergrösserung als ein Aggregat kleiner, nadelförmiger Krystalle zu erkennen gibt. Im Ueberschuss der Fällungsmittel ist der Niederschlag unlöslich. — Versetzt man eine Narcotinsalzlösung mit Ammon und mischt alsdann Aether in nicht zu geringer Menge zu, so erhält man, indem sich das abgechiedene Alkaloid im Aether löst, zwei klare Schichten. Lässt man einen Tropfen der ätherischen Lösung auf einer Glasplatte verdampfen und betrachtet den Rückstand bei 100facher Vergrösserung, so sieht man, dass er aus deutlichen, langgestreckten, zum Theil spiessigen Kryställchen besteht.
4. Von concentrirter Salpetersäure wird das Narcotin zu einer farblosen, beim Erwärmen rein gelb werdenden Flüssigkeit aufgenommen.
5. Uebergiesst man Narcotin mit concentrirter Schwefelsäure, so finden Erscheinungen statt, welche bei verschiedenen Narcotinsorten nicht gleich sind. Das scheinbar reinste färbt sich schön blaviolett, die entstehende gleichgefärbte Lösung wird in kurzer Zeit schmutzig orange gelb, andere Sorten färben sich rein gelb und geben sogleich gelbe Lösung *). Erwärmt man die Lösung, einerlei ob sie von Anfang an gelb war oder erst durch violett in gelb übergegangen ist, in einem weissen Schälchen sehr allmählich, so wird sie zunächst orangeroth, dann bilden sich vom Rande ausgehende, pracht-

Streifen von sehr weissem ungeleimtem Papier mit der Morphiumlösung, trockne und wiederhole die Operation mehrere Male, so dass schliesslich eine ziemliche Menge der Flüssigkeit von dem Papiere aufgenommen ist, welches nun das Morphinum in festem, fein zertheiltem Zustande enthält. Salpetersäure, Eisenchlorid sowie Jodsäure und Ammon zeigen auf dem so präparirten Papiere die charakteristischen Reactionen sicher und leicht.

*) Worin der Grund dieses abweichenden Verhaltens liegt, ist noch unbekannt.

volle, blauviolette, bisweilen rein purpurblaue Streifen, und endlich wird die Flüssigkeit bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, intensiv rothviolett. Unterbricht man das Erhitzen, wenn die blauen Färbungen eingetreten oder eben das Rothviolett sich zu zeigen beginnt, so nimmt die Lösung in der Kälte langsam kirschrothe Farbe an. Die Reaction ist sehr empfindlich (Husemann *).

6. Fügt man der kalt bereiteten Lösung des Narcotins in concentrirter Schwefelsäure 8 bis 20 Tropfen einer etwas Salpetersäure enthaltenden Schwefelsäure und dann 2 bis 3 Tropfen Wasser hinzu**), so wird die Flüssigkeit intensiv roth. Zusatz von Braunstein ändert die Färbung nicht wesentlich. Fügt man nach dem Verdünnen Ammon zu bis fast neutral, so mindert sich die Intensität der Färbung in Folge der Verdünnung. Beim Vorwalten des Ammons endlich entsteht ein reichlicher dunkelbrauner Niederschlag (J. Erdmann). — Versetzt man die kalt bereitete Lösung des Narcotins in concentrirter Schwefelsäure mit etwas unterchlorigsaurem Natron, so tritt erst deutliche und etwas beständige Carmoisinfärbung, dann gelbrothe Färbung ein. — Die durch Erhitzen gefärbten Auflösungen des Narcotins in concentrirter Schwefelsäure werden durch Salpetersäure wie unterchlorigsaures Natron sofort hellgelb und erst allmählich tritt eine mehr röthliche Färbung ein (Husemann).
7. Versetzt man die Auflösung eines Narcotinsalzes mit Chlorwasser, so wird sie gelb mit einem Stich ins Grüne, fügt man Ammon zu, so erhält man eine weit intensiver gefärbte, gelbrothe Flüssigkeit.
8. Löst man Narcotin oder eine Verbindung desselben in einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure, setzt etwas fein gepulverten Braunstein zu und erhält ein paar Minuten im Kochen, so bekommt man nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, aus der Ammon kein Narcotin mehr fällt. Das letztere ist nämlich durch Aufnahme von Sauerstoff übergegangen in Opiansäure, Cotarnin (eine in Wasser lösliche Basis) und Kohlensäure.

b. Chinin ($C_{40}H_{24}N_2O_4 = Ch$).

§. 234.

1. Das krystallisirte Chinin ($Ch + 6 aq.$) erscheint entweder in Form feiner, seidenartig glänzender, oft büschelförmig vereinigter Nadeln, oder als ein lockeres, weisses Pulver. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem etwas leichter löslich. Weingeist nimmt es so-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 151. — **) Die Bereitung derselben siehe S. 406 in der Anmerkung.

wohl in der Kälte als Wärme leicht auf, weniger leicht löslich ist es in Aether. Es schmeckt sehr bitter, seine Lösungen reagiren alkalisch. Beim Erwärmen verliert es die 6 Aeq. Wasser.

2. Säuren neutralisirt das Chinin vollständig. Die neutralen Salze sind meist krystallisirbar, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser sowie in Weingeist, von sehr bitterem Geschmack. Die sauren Salze lösen sich sehr leicht in Wasser, die Lösungen schillern bläulich. Lässt man mittelst einer Linse einen Lichtkegel seitlich oder von oben in sie einfallen, so entsteht selbst bei höchst verdünnten Lösungen ein blauer Lichtkegel.
3. Kali, Ammon, sowie die einfach-kohlensauren Alkalien fallen aus den Lösungen der Chininsalze, wenn sie nicht zu verdünnt sind, mit Wasser verbundenes Chinin als weisses, lockeres, unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung undurchsichtig und amorph, nach längerer Zeit als ein Aggregat nadelförmiger Krystalle erscheinendes Pulver. Der Niederschlag löst sich kaum in überschüssigem Kali, leichter in Ammon. Von den fixen kohlensauren Alkalien wird er kaum leichter gelöst, als von reinem Wasser. Versetzt man eine Chininsalzlösung mit Ammon und schüttelt mit Aether, so verschwindet der Niederschlag und es bilden sich zwei klare Flüssigkeitsschichten. (Wesentlicher Unterschied von Cinchonin, welches man daher mittelst dieser Reaction leicht neben Chinin erkennen und von diesem trennen kann).
4. Doppelt-kohlensaures Natron bewirkt ebenfalls, und zwar sowohl in neutralen wie sauren Lösungen, einen weissen Niederschlag. Sind angesäuerte Lösungen so verdünnt, dass sie auf 1 Chinin 100 Säure und Wasser enthalten, so entsteht der Niederschlag sogleich, bei dem Verhältniss 1 : 150 scheidet er sich nach 1 bis 2 Stunden in Form von deutlichen, zu Gruppen vereinigten Nadeln aus, bei dem Verhältniss 1 : 200 bleibt die Flüssigkeit klar, erst etwa nach 12 bis 24 Stunden zeigt sich eine geringe Ausscheidung. — Der Niederschlag ist in dem Fällungsmittel nicht völlig unlöslich, daher die Abscheidung um so vollständiger, je geringer der Ueberschuss desselben; er enthält Kohlensäure.
5. Von concentrirter Salpetersäure wird das Chinin zur farblosen, beim Erhitzen gelblich werdenden Flüssigkeit aufgelöst.
6. Versetzt man die Auflösung eines Chininsalzes mit Chlorwasser, so färbt sie sich nicht oder kaum, fügt man Ammon zu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Lösung. — Setzt man nach Zusatz des Chlorwassers etwas Ferrocyankaliumlösung, dann ein paar Tropfen Ammon (oder auch ein anderes Alkali) zu, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig tief roth. Die Farbe geht bald in schmutzig braun über. Die Reaction ist empfindlich und charakteristisch.

Fügt man zu der rothen Flüssigkeit eine Säure, am besten Essigsäure, so verschwindet die Farbe, erscheint aber wieder bei vorsichtigem Zusatz von Ammon. (O. Livonius, briefl. Mitth.; A. Vogel.)

7. Concentrirte Schwefelsäure löst reines Chinin oder reine Chinverbindungen zur farblosen oder doch kaum gelblichen Flüssigkeit, beim Erwärmen nimmt die gelbe Färbung zu, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit braun. Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure löst Chinin zu einer farblosen oder kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit.
8. In Betreff der von Herapath angegebenen Reaction auf Chinin, welche sich auf die polarisirenden Eigenschaften des schwefelsauren Jochinins gründet, vergl. Phil. Mag. VI. 171; — Journ. f. prakt. Chem., Bd. 61. S. 87.

c. Cinchonin ($C_{40}H_{24}N_2O_2 = Ci$).

§. 235.

1. Das Cinchonin stellt entweder wasserhelle, glänzende, rhombische Prismen, oder feine weisse Nadeln, oder endlich (durch Fällung aus concentrirten Lösungen erhalten) ein lockeres, weisses Pulver dar. Im Anfange geschmacklos, entwickelt es später einen bitteren Chinageschmack. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht, in heissem überaus schwierig löslich. In kaltem wasserhaltigem Weingeist löst sich das Cinchonin wenig, leichter in heissem, am leichtesten in absolutem Alkohol. Aus den heissen alkoholischen Lösungen krystallisirt der grösste Theil des gelöst gewesenen Cinchonins beim Erkalten heraus. Die Lösungen schmecken bitter und reagieren alkalisch. — Von Aether wird es nicht aufgenommen*).
2. Säuren neutralisirt das Cinchonin vollständig. Die Salze sind von bitterem Chinageschmack, meistens krystallisirbar, in der Regel leichter löslich in Wasser und Weingeist, als die entsprechenden Chininsalze. Von Aether werden sie nicht gelöst.
3. Erhitzt man Cinchonin vorsichtig, so schmilzt es zuerst (ohne Wasserverlust), alsdann erheben sich weisse Dämpfe, welche sich an kalte Körper, ähnlich der Benzoësäure, in Gestalt kleiner glänzender Nadeln oder als lockeres Sublimat anlegen. Gleichzeitig verbreitet sich ein eigenthümlicher, aromatischer Geruch. Erhitzt man es in

*) Das käufliche Cinchonin enthält in der Regel ein in Aether lösliches Alkaloid (Cinchotin) beigemengt. — Dieses krystallisirt in grossen, diamantglänzenden, rhomboidalen Krystallen, die in der Wärme schmelzen und weder für sich noch im Wasserstoffstrom sublimirbar sind (Hlasiwetz).

einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man lange glänzende Prismen (Hlasiwetz).

4. Kali, Ammon und neutrale kohlensaure Alkalien fallen aus den Lösungen der Salze Cinchonin als lockeren, weissen Niederschlag. Derselbe ist in einem Ueberschusse der genannten Fällungsmittel nicht löslich. War die Lösung concentrirt, so erscheint der Niederschlag auch bei 200facher Vergrößerung nur undeutlich krystallinisch, war sie aber so verdünnt, dass sich der Niederschlag erst nach einigem Stehen bildete, so erscheint er unter dem Mikroskop als aus deutlichen, sternförmig vereinigten Nadeln bestehend.
5. Doppelt-kohlensaures Natron oder Kali fallen sowohl aus neutralen als auch angesäuerten Lösungen von Cinchoninsalzen Cinchonin in der unter 4 besprochenen Gestalt, jedoch nicht so vollständig, als die einfach-kohlensauren Alkalien. In Lösungen, welche auf 1 Cinchonin 200 Wasser + Säure enthalten, entsteht noch der Niederschlag sogleich, seine Menge vermehrt sich beim Stehen.
6. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Cinchonin zu einer farblosen, beim Erwärmen braun und endlich schwarz werdenden Flüssigkeit aufgenommen. — Bei Zusatz von etwas Salpetersäure ist die Lösung in der Kälte ebenfalls farblos, beim Erwärmen geht sie durch Gelbbraun und Braun in Schwarz über.
7. Versetzt man die Auflösung eines Cinchoninsalzes mit Chlorwasser, so färbt sie sich nicht, fügt man Ammon zu, so entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag.
8. Versetzt man die Lösung eines Cinchoninsalzes, welche keine oder doch nur eine sehr geringe Menge freier Säure enthält, mit Ferrocyankalium, so entsteht ein flockiger Niederschlag von Ferrocyan-Cinchonin. Setzt man einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu und erwärmt ganz langsam, so löst sich der Niederschlag, scheidet sich aber beim Erkalten in goldgelben glänzenden Schüppchen oder langen, oft fächerartig vereinigten Nadeln aus. Nimmt man zu ihrer Beobachtung das Mikroskop zu Hülfe, so ist die Reaction ebenso empfindlich als charakteristisch (Ch. Dollfus, — Bill, — Seligsohn).

Zusammenstellung und Bemerkungen.

§. 236.

Die nicht flüchtigen Alkaloide der zweiten Gruppe werden ausserdem noch durch verschiedene andere Reagentien verändert oder gefällt, die Reactionen sind jedoch nicht geeignet, die einzelnen, in die Gruppe gehörenden Alkaloide von einander zu trennen oder zu unterscheiden; so

werden z. B. die Salzlösungen aller drei durch Platinchlorid gelblich-weiss, durch Quecksilberchlorid weiss, durch Galläpfeltinctur gelblich-weiss, flockig, durch eine Auflösung von Jod in Jodkalium röthlich-braun, durch Phosphormolybdänsäure gelb gefällt etc.

Die Unlöslichkeit des Cinchonins in Aether gibt, da Narcotin und Chinin darin löslich sind, das beste Mittel an die Hand, die Alkaloide der zweiten Gruppe von einander zu scheiden. Man versetzt nämlich die wässrige Lösung ihrer Salze mit Ammon im Ueberschuss, dann mit Aether. Cinchonin scheidet sich aus, Chinin und Narcotin befinden sich in der ätherischen Lösung. Verdunstet man dieselbe, löst den Rückstand in Salzsäure und so viel Wasser, dass die Verdünnung 1 : 200 beträgt, und fügt alsdann doppelt-kohlensaures Natron zu, so schlägt sich das Narcotin nieder, während das Chinin gelöst bleibt. Durch Abdampfen der Lösung und Behandeln mit Wasser wird es isolirt erhalten*).

Dritte Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden, die aber durch doppelt-kohlensaure fixe Alkalien aus sauren Auflösungen keine Fällung erleiden, auch wenn dieselben ziemlich concentrirt sind: Strychnin, Brucin, Veratrin.

a. **Strychnin** ($C_{42}H_{22}N_2O_4 = Sr$).

§. 237.

1. Das Strychnin stellt entweder weisse, glänzende, rhombische Säulen oder (durch Fällung oder schnelles Abdampfen erhalten) ein weisses Pulver dar. Es schmeckt überaus bitter. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht, in heissem kaum löslich. Absoluter Alkohol und

*) Gilt es das Chinin nicht allein von Cinchonin, sondern auch von den anderen in den Chinarinden vorkommenden, vor der Hand nicht officinellen Chinabasen (α Chinidin, β Chinidin, γ Chinidin, Cinchonidin) zu unterscheiden, so genügt die Prüfung mit Ammon und Aether nicht, da, wie G. Kerner (Zeitschr. für analyt. Chem. 1, 150) gezeigt hat, auch einige von diesen anderen Alkaloiden in Aether sich ziemlich leicht lösen. Qualitative Reactionen allein lassen überhaupt diesen Zweck nicht erreichen, wohl aber kommt man zum Ziele mit Hülfe eines einfachen maassanalytischen Verfahrens. Es gründet sich darauf, dass das aus der Lösung des schwefelsauren Salzes durch Ammon ausgeschiedene Chinin zur Wiederlösung weniger Ammon gebraucht, als alle anderen Chinaalkaloide, und ist von G. Kerner a. a. O. genau beschrieben worden. — Ueber die Unterscheidung des Chinins vom Chinidin vergl. auch Schwarzer (Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 129) und über die Unterscheidung der Chinaalkaloide insgesamt namentlich auch van der Burg (Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 273).

- Aether lösen es kaum, wasserhaltiger Weingeist schwierig. In Amylalkohol, besonders in heissem, löst es sich leicht, ebenso in Benzol (Rodgers) und Chloroform (Pettenkofer). Beim Erhitzen schmilzt es nicht. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich unverändert sublimiren (Helwig), vergl. die Anmerk. zu §. 232. 1.
2. Säuren neutralisirt das Strychnin vollständig. Die Strychninsalze sind meist krystallisirbar und in Wasser löslich. Alle haben einen unerträglich bitteren Geschmack und sind, wie auch das reine Strychnin, im höchsten Grade giftig.
 3. Kali und kohlensaures Natron fällen die Salzlösungen weiss. Der Niederschlag (Strychnin) ist im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich. Unter dem Mikroskop sieht man schon bei 100facher Vergrösserung, dass der Niederschlag ein Aggregat kleiner nadelförmiger Krystalle ist; bei verdünnten Lösungen erscheint derselbe erst nach einiger Zeit und stellt dann, schon dem unbewaffneten Auge sichtbare, Nadeln dar.
 4. Ammon bringt denselben Niederschlag hervor wie Kali. Derselbe löst sich in überschüssig zugesetztem Fällungsmittel. Nach kurzer (bei grosser Verdünnung längerer) Zeit krystallisirt jedoch das Strychnin in, schon dem blossen Auge deutlich sichtbaren, nadelförmigen Krystallen aus der ammonhaltigen Lösung heraus.
 5. Versetzt man eine neutrale Lösung eines Strychninsalzes mit doppelt-kohlensaurem Natron, so scheidet sich nach kurzer Zeit Strychnin in feinen Nadeln aus. In einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist es unlöslich. Setzt man aber einen Tropfen Säure zu (so wenig, dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt), so löst sich der entstandene Niederschlag in der frei werdenden Kohlensäure mit Leichtigkeit. Versetzt man eine saure Strychninlösung mit doppelt-kohlensaurem Natron, so entsteht kein Niederschlag. Erst nach 24 Stunden oder noch längerer Zeit krystallisirt, in dem Maasse als die freie Kohlensäure entweicht, Strychnin in deutlichen Prismen heraus. Kocht man eine mit doppelt-kohlensaurem Natron übersättigte Lösung eine Zeit lang, so entsteht, wenn die Lösung concentrirt war, sogleich, wenn sie verdünnt war, erst nach dem Einengen ein Niederschlag.
 6. Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit Schwefelcyankalium, so entsteht bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnten nach einiger Zeit, ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus platten, abgestutzten oder in spitzem Winkel zugeschärften Nadeln bestehend darstellt und im Ueberschusse des Fällungsmittels wenig löslich ist.
 7. Quecksilberchlorid bewirkt in Strychninsalzlösungen einen weissen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in, mit der Loupe

deutlich erkennbare, sternförmig gruppirte Nadeln verwandelt. Beim Erwärmen der Flüssigkeit lösen sie sich, und beim Erkalten erhält man die Doppelverbindung in grösseren Nadeln.

8. Bringt man einige Tropfen reine concentrirte Schwefelsäure in ein Porzellanschälchen und fügt etwas Strychnin hinzu, so erfolgt Lösung, ohne dass sich die Flüssigkeit färbt. Bringt man jetzt kleine Quantitäten von Oxydationsmitteln (chromsaures Kali, übermangansaures Kali, Ferridcyankalium, Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd) am besten in fester Form (denn Verdünnung ist nachtheilig) hinzu, so entsteht zunächst eine prächtig blau-violette Färbung, welche nach einiger Zeit in eine weinrothe, dann in eine rothgelbe übergeht. Bei chromsaurem Kali und übermangansaurem Kali tritt die Reaction sogleich ein; es fliessen beim Neigen des Schälchens blau-violette Streifchen von dem eingeworfenen Salzsplitter, und schiebt man denselben hin und her, so färbt sich bald die ganze Flüssigkeit. Beim Ferridcyankalium treten die Erscheinungen nicht ganz so schnell und bei den Hyperoxyden treten sie am langsamsten ein. Je rascher der Eintritt, um so schneller verläuft auch der Farbenwechsel. Ich wende das von Otto vorgeschlagene chromsaure Kali oder auch das von Guy als das empfindlichste bezeichnete übermangansaure Kali am liebsten an. Jordan wies mit chromsaurem Kali noch $\frac{1}{50000}$ Gran deutlich nach. J. Erdmann gibt dem in linsengrossen Stücken angewandten Braunstein den Vorzug. Chlormetalle und etwas grössere Mengen salpetersaurer Salze, eben so grössere Mengen von anderweitigen organischen Substanzen beeinträchtigen oder verhindern die Reaction. Es ist daher immer anzurathen, das Strychnin zuerst von anderen Substanzen möglichst zu trennen, bevor man die entscheidende Reaction vornimmt. — Fügt man zu der (durch Braunstein) roth gewordenen Lösung das 4- bis 6fache Volum Wasser unter Vermeidung von Erhitzung, dann Ammon bis fast neutral, so wird die Lösung prächtig violett-purpurfarben, fügt man mehr Ammon zu, gelbgrün bis gelb (J. Erdmann). Diese Reaction tritt jedoch nach meinen Erfahrungen nur bei etwas grösseren, wenschon an und für sich noch sehr kleinen, Mengen ein. — Gleichzeitig anwesendes Morphin beeinträchtigt oder verhindert die besprochene Strychninreaction (Reese, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 399), (Horsley, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 515*). Um die Strychninreaction bei Anwesenheit von Morphin hervorzurufen, versetzt man die concentrirte wässerige neutrale Lösung der Salze mit Ferridcyankalium (Neubauer) oder neutralem chromsaurem Kali (Horsley), filtrirt den entstehenden Niederschlag von ferridcyanwasserstoffsäurem, beziehungsweise chrom-

*) Vergl. dagegen P. Thomas (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 517).

saurem Strychnin ab (die entsprechenden Morphinverbindungen bleiben gelöst) und bringt Proben des einen oder anderen Niederschlages nach einigem Auswaschen und Trocknen mit concentrirter Schwefelsäure zusammen. Die blau-violette Färbung tritt dann sogleich ein. — Man beachte, dass die genannten Strychninniederschläge in Wasser nicht unlöslich, sondern nur einigermaassen schwerlöslich sind *).

9. Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit starkem Chlorwasser, so entsteht ein weisser, in Ammon zur farblosen Flüssigkeit löslicher Niederschlag.
10. In concentrirter Salpetersäure löst sich Strychnin oder ein Strychninsalz zu einer farblosen, beim Erwärmen gelb werdenden Flüssigkeit.

b. **Brucin** ($C_{46}H_{26}N_2O_8 = Br^+$).

§. 238.

1. Das krystallisirte Brucin ($Br^+ + 8 aq.$) stellt entweder durchsichtige, gerade, rhombische Säulen, oder sternförmig gruppirte Nadeln, oder ein aus kleinen Krystallblättchen bestehendes weisses Pulver dar. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, von absolutem, sowie von wasserhaltigem Alkohol, nicht minder von Amylalkohol, namentlich heissem, wird es leicht, von Aether hingegen kaum aufgenommen. Es schmeckt sehr bitter. Beim Erwärmen schmilzt es unter Verlust seines Wassers. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich unverändert sublimiren (vergl. die Anmerk. zu §. 232. 1.).
2. Säuren neutralisirt das Brucin vollständig. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, meist krystallisirbar, von sehr bitterem Geschmack.
3. Kali und kohlen-saures Natron fallen aus den Brucinsalzen Brucin als weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung betrachtet, erscheint er als aus sehr kleinen Körnchen bestehend. Beobachtet man jedoch weiter, so sieht man, dass dieselben (unter Bindung von Wasser) sich plötzlich zu Nadeln vereinigen und dass diese wiederum sich ohne Ausnahme concentrisch gruppiren. Diese

*) Rodgers schlägt vor, Strychnin und Morphin zuerst durch Benzol zu trennen, in welchem sich nur das Strychnin löst, und Thomas empfiehlt die Lösung der essigsauren Salze mit Aetzkali alkalisch zu machen und mit Chloroform zu schütteln. Das Morphin bleibt alsdann in der alkalischen Lösung, während sich das Strychnin im Chloroform löst.

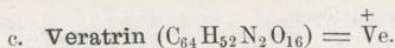
Veränderung des Niederschlages lässt sich sogar schon mit unbewaffnetem Auge ganz deutlich wahrnehmen.

4. Ammon fällt Brucinsalze weisslich. Der am Anfange wie Oeltropfchen aussehende Niederschlag verwandelt sich allmählich (unter Bindung von Wasser) in kleine Nadeln. Der Niederschlag verschwindet unmittelbar nach der Fällung in einem Ueberschusse des Ammons mit grösster Leichtigkeit. Nach ganz kurzer Zeit (nach längerer bei verdünnten Lösungen) krystallisirt jedoch mit Krystallwasser verbundenes Brucin aus der Lösung in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln heraus, ohne sich alsdann in mehr zugesetztem Ammon wieder zu lösen.
5. Doppelt-kohlensaures Natron zu einer neutralen Brucinsalzlösung gesetzt, bewirkt in kurzer Zeit eine Abscheidung von mit Krystallwasser verbundenem Brucin in Gestalt seidenglänzender, concentrisch gruppirter Nadeln, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht, wohl aber in freier Kohlensäure (vergl. Strychnin) löslich sind. Saure Brucinsalzlösungen werden nicht gefällt. Erst nach langer Zeit scheidet sich, mit dem Entweichen der Kohlensäure, die oben genannte Verbindung in regelmässigen, verhältnissmässig grossen Krystallen ab.
6. Bringt man Brucin oder eine Verbindung desselben mit concentrirter Salpetersäure zusammen, so erhält man eine im ersten Moment hochrothe, dann gelbrothe, intensiv gefärbte Lösung, welche beim Erwärmen gelb wird. Setzt man der bis zu diesem Punkt erwärmten Flüssigkeit, gleichgültig ob concentrirt oder nach dem Verdünnen mit Wasser, Zinnchlorür oder Schwefelammonium zu, so geht die wenig intensive, gelbe Farbe in eine höchst intensive, violette über.
7. Bringt man etwas Brucin mit 4 bis 6 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst es sich zu einer wenig intensiv gefärbten, rosarothten Flüssigkeit, welche später gelb wird. Bringt man 8 bis 20 Tropfen einer etwas Salpetersäure enthaltenden Schwefelsäure*) hinzu, so tritt vorübergehend eine rothe, später eine gelbe Farbe auf. Zusatz von Braunstein bewirkt vorübergehende rothe, dann gummiguttgelbe Färbung. Verdünnt man dann unter gutem Abkühlen mit 4 Thln. Wasser und fügt Ammon zu bis fast neutral, oder auch bis alkalisch, so wird die Lösung goldgelb (J. Erdmann).
8. Versetzt man eine Brucinsalzlösung mit Chlorwasser, so wird sie schön hellroth, setzt man Ammon zu, so geht die Farbe in Gelbbraun über.

*) Die Bereitung siehe Seite 406, Anmerkung.

Fresenius, qualitative Analyse.

9. Versetzt man Brucinsalzlösungen mit Schwefelcyankalium, so entsteht in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefässwände, ein körnig krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheint derselbe in Gestalt verschiedenartig an einander gereihter, polyëdrischer Krystallkörner.
10. Quecksilberchlorid erzeugt ebenfalls einen weissen, körnigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus kleinen rundlichen Krystallkörnern bestehend erscheint.



§. 239.

1. Das Veratrin stellt farblose, an der Luft porzellanartig werdende Säulchen, häufig auch nur ein weisses Pulver dar, von brennend scharfem, nicht bitterem Geschmack und höchst giftiger Wirkung. Sein Staub erregt, in geringster Menge in die Nase kommend, das heftigste Niesen. In Wasser ist es unlöslich, Alkohol nimmt es leicht, Aether schwieriger auf. Bei $115^{\circ}C$. schmilzt es wie Wachs und geseht beim Erkalten alsdann zu einer durchscheinenden gelben Masse. — Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich unverändert sublimiren (vergl. die Anmerkung zu §. 232. 1).
2. Säuren neutralisirt das Veratrin vollständig. Die Salze sind theils krystallisirbar, theils trocknen sie gummiartig ein. Sie sind in Wasser löslich und von scharfem, brennendem Geschmack.
3. Kali, Ammon und einfach-kohlensaure Alkalien bewirken in den Auflösungen der Veratrinsalze einen flockigen, weissen Niederschlag, welcher, unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung betrachtet, nicht krystallinisch ist. Nach einigen Minuten verändert derselbe jedoch seinen Zustand, und beobachtet man jetzt wieder, so sieht man anstatt des Gerinnsels, als welches der Niederschlag am Anfang erschien, hier und da kleine, aus kurzen Säulchen gebildete Krystallgruppen. Der Niederschlag ist im Ueberschuss von Kali und kohlensaurem Kali nicht auflöslich. Ammon nimmt in der Kälte ein wenig auf, beim Erhitzen scheidet sich die gelöste Portion wieder ab.
4. Zu doppelt-kohlensaurem Natron und Kali verhalten sich die Salze des Veratrins wie die des Strychnins und Brucins. Beim Kochen scheidet sich jedoch das Veratrin auch aus verdünnten Lösungen leicht ab.
5. Bringt man Veratrin mit concentrirter Salpetersäure zusammen, so ballt es sich zu harzartigen Klümpchen, welche sich langsam lösen. War das Veratrin rein, so ist die Lösung ungefärbt.

6. Bringt man Veratrin in concentrirte Schwefelsäure, so ballt es sich ebenfalls harzartig zusammen. Die Klümpchen lösen sich aber leicht zu einer wenig intensiven, gelben Flüssigkeit, deren Farbe immer dunkler gelb wird und durch Rothgelb in ein intensives Blutroth übergeht; die Farbe hält 2 bis 3 Stunden an und verschwindet dann allmählich.

Bei Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure oder von Braunstein tritt keine erhebliche Farbenveränderung ein. Verdünnt man dann mit Wasser und fügt Ammon zu bis fast neutral, so entsteht eine gelbliche Lösung, die bei Zusatz überschüssigen Ammons einen grünlich hellbraunen Niederschlag gibt (J. Erdmann).

7. Löst man Veratrin in concentrirter Salzsäure, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei längerem Kochen allmählich eine röthliche und endlich eine intensiv rothe, beim Stehen nicht verschwindende Färbung annimmt. Die Reaction ist sehr empfindlich und gelingt eben so gut mit völlig reinem als mit gewöhnlichem käuflichem Veratrin (Trapp).
8. Schwefelcyankalium erzeugt nur in concentrirten Lösungen der Veratrinsalze einen flockig-gelatinösen Niederschlag.
9. Versetzt man eine Veratrinsalzlösung mit Chlorwasser, so färbt sie sich gelblich, bei Zusatz von Ammon wenig intensiv, bräunlich. In concentrirten Lösungen entsteht durch Chlor ein weisser Niederschlag.

Zusammenstellung und Bemerkungen.

§. 240.

Auch die Alkaloide der dritten Gruppe werden noch durch mehrere andere Reagentien gefällt, so durch Galläpfeltinctur, durch Platinchlorid, durch Auflösung von Jod in Jodkalium, durch Phosphormolybdänsäure etc. Die Reactionen sind aber von analytischem Gesichtspunkte aus von geringerem Interesse, weil sie allen gemeinschaftlich sind *).

Das Strychnin lässt sich von Brucin und Veratrin durch absoluten Alkohol trennen, in dem es unlöslich ist, während sich die letzteren darin leicht lösen. Erkennen kann man es am besten an der Reaction mit

*) Löst man den in einer Strychninsalzlösung durch Jod enthaltendes Jodkalium entstehenden braunrothen Niederschlag in schwefelsäurehaltigem Weingeist und lässt verdunsten, so erhält man säulenförmige, stark polarisirende Krystalle von schwefelsaurem Jodstrychnin. de Vrij und van der Burg (Jahresbr. von Liebig und Köpp 1857. 602). Ob diese Reaction für Strychnin charakteristisch ist, ergibt sich erst dann, wenn auch die optischen Eigenschaften der analogen Verbindungen der übrigen Alkaloide untersucht worden sind.

Schwefelsäure und den oben angeführten Oxydationsmitteln *), sowie an seiner unter dem Mikroskop zu beobachtenden Krystallform, wenn es durch Alkalien gefällt wurde, oder endlich an der Form der durch Schwefelcyankalium oder Quecksilberchlorid entstehenden Niederschläge. — Brucin und Veratrin lassen sich nicht gut von einander trennen, wohl aber neben einander erkennen. Zu diesem Behufe wählt man für Brucin am besten die Reactionen mit Salpetersäure und Zinnchlorür oder Schwefelammonium, oder auch die Beobachtung der Krystallform des in Brucinsalzlösungen durch Ammon entstehenden Niederschlages. — Um Veratrin von Brucin, wie auch von allen anderen abgehandelten Alkaloiden, zu unterscheiden, genügt es, sein Verhalten in gelinder Wärme, welches keins der anderen mit ihm theilt, sowie auch seine Form, wenn es durch Alkalien gefällt wird, zu beobachten. Um es neben Brucin zu erkennen, wählt man die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salzsäure.

Den abgehandelten Alkaloiden wollen wir endlich noch, obgleich es nicht in diese Classe chemischer Verbindungen gehört, das Salicin an die Seite stellen.

§. 241.

Salicin ($C_{26}H_{18}O_{14}$).

1. Das Salicin erscheint entweder in weissen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen, oder, wenn diese sehr fein und klein sind, als seidenglänzendes Pulver. Es schmeckt bitter. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, von Aether wird es nicht aufgenommen.
2. Das Salicin wird durch kein Reagens in der Art gefällt, dass es in dem Niederschlage noch als solches vorhanden wäre.
3. Bringt man Salicin mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so färbt es sich intensiv blutroth, indem es sich harztartig zusammenballt, ohne sich zu lösen. Die Schwefelsäure selbst färbt sich anfangs nicht.
4. Versetzt man eine wässrige Salicinlösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure und kocht kurze Zeit, so trübt sich die Flüssigkeit plötzlich und setzt einen feinkörnigen, krystallinischen Niederschlag ab (Saliretin). Setzt man der gefällten Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen chromsaures Kali zu und kocht, so färbt sich das Saliretin lebhaft rosenroth, während gleichzeitig die Flüssigkeit durch Reduction der Chromsäure smaragdgrün wird (Bouxlier).

*) Der einzige Körper, der sich in dieser Beziehung einigermaassen ähnlich verhält, ist das Anilin. A. Guy machte jedoch darauf aufmerksam, dass dasselbe, mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln behandelt, erst eine blassgrüne, allmählich dunkler werdende, dann erst eine prächtig blaue Farbe annimmt, welche sich lange Zeit erhält und zuletzt in schwarz übergeht.

Systematischer Gang zur Auffindung der abgehandelten nicht flüchtigen Alkaloide und des Salicins.

Bei der Aufstellung der im Folgenden unter I. und II. zu beschreibenden Gänge wurde vorausgesetzt, dass man eins oder mehrere der besprochenen nicht flüchtigen Alkaloide durch Vermittelung einer Säure in concentrirter wässriger Auflösung habe, und dass die Lösung frei sei von anderweitigen, die Reactionen verdeckenden oder modificirenden Substanzen. Wenn wir die unter diesen Bedingungen einzuhaltenden Wege kennen gelernt haben werden, wollen wir in III. die Methoden besprechen, deren man sich am zweckmässigsten bedient, um den störenden Einfluss von Farb- oder Extractivstoffen etc. zu beseitigen.

I. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen nur eines derselben vorausgesetzt wird *).

§. 242.

1. Man setzt zu einem Theilchen der wässrigen Lösung tropfenweise verdünnte Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit eben, aber kaum, alkalisch reagirt, rührt um und lässt eine Zeit lang stehen.

*) Handelt es sich nur um den Nachweis eines der fünf giftigen Alkaloide, so führt auch das folgende, von J. Erdmann angegebene Verfahren auf einfache Art zum Ziel. Es wird dabei vorausgesetzt, dass das Alkaloid rein und in fester Form vorliegt. Das Verfahren empfiehlt sich namentlich, wenn nur sehr kleine Mengen zur Disposition stehen.

1. Man übergiesst die zu untersuchende Substanz mit 4 bis 6 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure.

Gelbe Färbung, bald in roth übergehend: Veratrin.

Rosa Färbung, später gelb werdend: Brucin.

Die anderen Alkaloide färben, wenn sie rein sind, die Schwefelsäure nicht (vergl. jedoch die Husemann'sche Angabe in Betreff manchen Narcotins, §. 233. 5, welche mit der J. Erdmann'schen Angabe im Widerspruch steht).

2. Gleichgültig, ob Färbungen eingetreten sind oder nicht, man fügt zu der in 1. erhaltenen Flüssigkeit 8 bis 20 Tropfen salpetersäurehaltige concentrirte Schwefelsäure (Bereitung siehe Seite 406 in der Anmerkung) und hierauf 2 bis 3 Tropfen Wasser. Nach Verlauf von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde zeigt die Flüssigkeit:

- a. violettrothe Farbe: Morphin;
- b. zwiebelrothe Farbe: Narcotin;
- c. gelbe Farbe (nach vorübergehendem Roth): Brucin;
- d. die rothe Färbung der schwefelsauren Veratrin-Lösung wird nicht wesentlich geändert;
- e. keine Färbung tritt bei Strychnin ein.

3. Man bringt zu der in 2. erhaltenen Flüssigkeit, gleichgültig ob Färbung eingetreten ist oder nicht, 4 bis 6 linsengrosse Stückchen pulverfreien Braunsteins.

- a. Es entsteht kein Niederschlag: deutet mit Bestimmtheit auf die Abwesenheit aller Alkaloide, lässt Salicin vermuthen. Man überzeugt sich von seiner Gegenwart durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und ferner mit Salzsäure (vergl. §. 241).
 - b. Es entsteht ein Niederschlag. Man fügt tropfenweise soviel Kali oder Natron hinzu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.
 - α. Der Niederschlag verschwindet: Morphin. Ueberzeugung durch Versetzen eines anderen Theils der Lösung mit Jodsäure (§. 232. 9), sowie durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit Schwefelsäure etc. (§. 232. 7).
 - β. Der Niederschlag verschwindet nicht: Anwesenheit eines Alkaloids der zweiten oder dritten Gruppe. Man geht zu 2. über.
2. Zu einem zweiten Theile der ursprünglichen Lösung setzt man zwei oder drei Tropfen verdünnte Schwefelsäure, ferner eine gesättigte Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron, bis die saure Reaction eben verschwindet; alsdann reibt man die Gefäßwände unter der Flüssigkeit heftig und lässt die Mischung eine halbe Stunde lang stehen.
- a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit des Narcotins und Cinchonins. Man geht zu 3. über.
 - b. Es entsteht ein Niederschlag: Narcotin, Cinchonin, vielleicht auch Chinin (da dessen Fällbarkeit durch doppelt-kohlensaures

Nach Verlauf einer Stunde zeigt die Flüssigkeit:

- a. mahagonibraune Farbe: Morphin;
 - b. gelbrothe bis blutrothe: Narcotin;
 - c. dunkel zwiebelrothe (nach vorübergehendem Purpur-violett): Strychnin;
 - d. gummiguttgelbe (nach vorübergehendem Roth): Brucin;
 - e. dunkel-schmutzig kirschrothe: Veratrin.
4. Man giesst die in 3. erhaltene gefärbte Flüssigkeit in ein das 4fache Volum Wasser enthaltendes Proberöhrchen, und fügt so lange Ammon zu, bis der Neutralitätspunkt fast erreicht ist. Bei diesen Operationen ist Erhitzung möglichst zu vermeiden.
- a. schmutziggelbe Farbe, beim Uebersättigen mit Ammon braunroth, ohne sofortige Absetzung eines bemerkenswerthen Niederschlages: Morphin;
 - b. der Verdünnung entsprechende röthliche Farbe, beim Uebersättigen mit Ammon reichlicher dunkelbrauner Niederschlag: Narcotin;
 - c. violett-purpurfarbene Lösung, bei Ammonüberschuss gelbgrün bis gelb: Strychnin;
 - d. goldgelbe Lösung, durch Ammonüberschuss nicht wesentlich verändert: Brucin;
 - e. schwach bräunliche Lösung, auf Zusatz von weiterem Ammon gelblich und einen grünlich hellbraunen Niederschlag absetzend: Veratrin.

Natron ganz abhängig ist vom Zustande der Verdünnung). Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon im Ueberschusse, dann (eine nicht zu geringe Menge) Aether und schüttelt.

α. Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether gelöst, man hat zwei klare Flüssigkeitsschichten: Narcotin oder Chinin. Zur Unterscheidung beider prüft man eine neue Portion der ursprünglichen Lösung mit Chlorwasser und Ammon. Wird die Lösung grün, so ist Chinin, wird sie gelbroth, Narcotin zugegen. Zur bestätigenden Prüfung auf Narcotin wendet man die Reaction mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure an (§. 233. 5).

β. Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether nicht gelöst: Cinchonin. Zur Ueberzeugung prüft man das Verhalten beim Erhitzen (§. 235. 3) oder das zu Ferrocyankalium (§. 235. 8).

3. Man bringt in einem Uhrglase ein Theilchen der ursprünglichen Substanz oder des durch Abdampfen der Lösung zu erhaltenden Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure zusammen.

a. Man erhält eine rosaroth Lösung, welche bei Zusatz von Salpetersäure hochroth wird: Brucin. Ueberzeugung durch die Reaction mit Salpetersäure und Zinnchlorür (§. 238. 6).

b. Man erhält eine gelbe, allmählich gelbroth, blutroth und carmoisinroth werdende Lösung: Veratrin.

c. Man erhält eine farblose Lösung, welche sich auch nach einigem Stehen nicht färbt.

Man fügt zu derselben ein Körnchen chromsaures Kali, tief blaue Färbung: Strychnin, keine Veränderung: Chinin. Ueberzeugung durch Chlorwasser und Ammon.

II. Auffindung der genannten Alkaloide in Lösungen, in welchen mehrere oder alle vorausgesetzt werden.

§. 243.

1. Man setzt zu einem Theilchen der wässrigen Lösung tropfenweise verdünnte Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit eben, aber kaum, alkalisch reagirt, rührt um und lässt eine Zeit lang stehen.

a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit aller Alkaloide, Hindeutung auf Salicin; Ueberzeugung wie oben §. 242. 1. a.

- b. Es entsteht ein Niederschlag. Man fügt tropfenweise soviel Kali oder Natron hinzu, bis die Flüssigkeit ganz stark alkalisch reagirt.
- α. Der Niederschlag verschwindet: Abwesenheit aller Alkaloide der zweiten und dritten Gruppe. Hindeutung auf Morphin. Ueberzeugung wie oben (§. 242. 1. b. α). — Prüfung auf Salicin nach 4.
- β. Der Niederschlag verschwindet nicht oder wenigstens nicht vollständig. Man filtrirt denselben ab und verfährt damit nach 2. Das Filtrat sättigt man mit Kohlensäure (oder versetzt es mit doppelt-kohlensaurem Natron oder Kali) und dampft kochend bis fast zur Trockne ein. Löst sich der Rückstand klar in Wasser, so ist kein Morphin zugegen; ein unlöslicher Rückstand dagegen deutet darauf hin. Ueberzeugung wie oben (§. 242. 1. b. α).
2. Den in §. 243. 1. b. β. erhaltenen und abfiltrirten Niederschlag wäscht man mit kaltem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Schwefelsäure, so dass die Lösung ein wenig Säure im Ueberschuss enthält, fügt eine Auflösung von doppelt-kohlensaurem Natron bis zum Verschwinden der sauren Reaction hinzu, rührt heftig reibend um und lässt eine Stunde stehen.
- a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit des Narcotins und Cinchonins. Man dampft die Lösung kochend ein fast bis zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kaltem Wasser auf. Bleibt hierbei kein unlöslicher Rückstand, so geht man zu 4. über, bleibt einer, so untersucht man denselben nach 3. auf Chinin (von dem eine kleine Menge zugegen sein könnte), Strychnin, Brucin und Veratrin.
- b. Es entsteht ein Niederschlag. (Derselbe kann Narcotin, Cinchonin und auch Chinin enthalten, vergl. §. 242. 2. b.) Man filtrirt denselben ab, verfährt mit dem Filtrat wie in §. 243. 2. a, mit dem Niederschlage aber also:
- Man wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, löst ihn in wenig Salzsäure, setzt Ammon im Ueberschuss, dann eine nicht zu kleine Menge Aether zu.
- α. Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether vollständig gelöst, man hat zwei klare Schichten: Abwesenheit des Cinchonins, Anwesenheit des Chinins oder Narcotins. — Man verdampft die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand mit ein wenig Salzsäure und soviel Wasser auf, dass die Verdünnung wenigstens 1: 200 ist, fügt doppelt-kohlensaures Natron zu, bis neutral, und lässt einige Zeit stehen. Niederschlag: Narcotin (Ueberzeugung durch Chlor-

wasser und Ammon, sowie durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure, §. 233); die klar bleibende oder vom Narcotin abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und übergiesst mit Wasser. Bleibt ein Rückstand, so wäscht man denselben aus, löst ihn in Salzsäure, setzt Chlorwasser und Ammon zu. Grüne Färbung: Chinin.

β. Der entstandene Niederschlag hat sich im Aether nicht oder nicht vollständig gelöst: Cinchonin, vielleicht auch Chinin oder Narcotin. Man filtrirt ab und prüft das Filtrat, wie in α, auf Chinin und Narcotin, der Niederschlag ist Cinchonin und kann nach §. 235. 3. oder 8. näher geprüft werden.

3. Mit dem in §. 243. 2. a. durch Abdampfen der mit doppelt-kohlensaurem Natron versetzten Flüssigkeit erhaltenen, in Wasser unlöslichen und damit ausgewaschenen Rückstande verfährt man zur Untersuchung desselben auf Chinin (von dem eine kleine Menge zugegen sein könnte), Strychnin, Brucin und Veratrin folgendermaassen:

Man trocknet ihn im Wasserbade und digerirt ihn mit absolutem Alkohol.

a. Er löst sich vollständig: Abwesenheit des Strychnins, Anwesenheit des (Chinins), Brucins oder Veratrins. Zu ihrer näheren Erkennung verdampft man die alkoholische Lösung im Wasserbade zur Trockne, theilt, falls man oben schon Chinin gefunden hat, den Rückstand in zwei Theile und prüft den einen mittelst Salpetersäure und Zinnchlorür auf Brucin (§. 238. 6), den anderen mit concentrirter Schwefelsäure auf Veratrin (§. 239. 6), — hat man dagegen noch kein Chinin gefunden, so theilt man den Rückstand in drei Theile, a, b und c, prüft a und b wie angegeben auf Brucin und Veratrin, c aber mit Chlorwasser und Ammon auf Chinin. — Wäre jedoch Brucin zugegen, so müsste man c in Salzsäure lösen, Ammon und Aether zufügen, längere Zeit stehen lassen, die ätherische Lösung verdampfen und den Rückstand auf Chinin prüfen.

b. Er löst sich nicht oder wenigstens nicht vollständig: Anwesenheit des Strychnins, vielleicht auch des (Chinins), Brucins und Veratrins. Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrat zur Entdeckung des (Chinins), Brucins und Veratrins nach §. 243. 3. a, den Niederschlag prüft man zur Vergewisserung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali (§. 237. 8).

4. Es bleibt jetzt noch die Prüfung auf Salicin übrig. Man versetzt zu diesem Behufe einen neuen Theil der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure und kocht eine Zeit lang. Entsteht kein Niederschlag,

so ist die Abwesenheit, entsteht einer, die Gegenwart des Salicins erwiesen. Ueberzeugung durch Prüfung der ursprünglichen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure (§. 241. 3).

III. Ausmittlung der Alkaloide bei Gegenwart extractiver und färbender, vegetabilischer oder animalischer Materien.

§. 244.

Ungleich schwieriger als unter den zuvor angenommenen Bedingungen ist die Nachweisung der Alkaloide bei Gegenwart schleimiger, extractiver und färbender Stoffe; auch lässt sich kein zuverlässiges Mittel bezeichnen, um durch einen vorläufigen Versuch im Allgemeinen zu entscheiden, ob eins der in Rede stehenden Alkaloide überhaupt zugegen ist oder nicht. — Ich theile nun im Folgenden verschiedene Verfahrensweisen mit, welche eine Trennung der Alkaloide von den anderweitigen Stoffen und somit auch eine Erkennung jener gestatten. Je nach Umständen wird man bald die eine, bald die andere Methode zu wählen haben.

1. Methode von Stas zur Auffindung giftiger Alkaloide*).

Dieselbe gründet sich a. darauf, dass die sauren Salze der Alkaloide in Wasser und Weingeist löslich sind; b. darauf, dass die Alkaloide, selbst die in Aether schwer löslichen, in ätherische Lösung übergehen, wenn man die wässerige Lösung eines ihrer Salze mit kohlen-saurem oder reinem fixem Alkali im Ueberschuss versetzt und das Ganze wiederholt mit Aether schüttelt. — Bei der Reinigung der Alkaloide von anderen, in Aether löslichen Stoffen kommt endlich c. der Umstand in Betracht, dass die Salze der Alkaloide meist in Aether unlöslich sind, und dass man daher eine wässerige Lösung des sauren schwefelsauren Alkaloids erhält, wenn man die ätherische Lösung des reinen Alkaloids mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt. — Ich theile nachstehend zuerst das unveränderte Verfahren von Stas mit, füge unter 2. und 3. die zweckmässigen Modificationen zu, welche Otto und welche Fr. Janssens vorgeschlagen und begründet haben.

a. Ist die organische Base in dem Inhalte des Magens oder der Eingeweide, in Speisen oder überhaupt in breiartigen Materien aufzusuchen, so erwärmt man diese mit dem doppelten Gewichte starken Alkohols unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gramm Weinsteinsäure oder Oxalsäure auf 70 bis 75° C. — Nach völligem Erkalten wird abfiltrirt und das Unlösliche mit starkem Alkohol nachgewaschen.

*) Bull. de l'Académie de Médecine de la Belgique IX. 304. — Jahrb. f. prakt. Pharm. XXIV. 313. — Jahresber. von Liebig und Kopp 1851. 640.

Sollen die Basen in Herz, Leber, Lunge oder ähnlichen Organen nachgewiesen werden, so zerschneidet man solche fein, befeuchtet sie mit dem nach obiger Angabe angesäuerten Alkohol, presst aus, wiederholt dies bis alles Lösliche ausgezogen ist, und filtrirt die vereinigten Flüssigkeiten.

b. Die alkoholischen Flüssigkeiten werden nunmehr bei einer 35° C. nicht übersteigenden Temperatur eingeeengt und, wenn sich hierbei nichts Unlösliches ausscheidet, bis fast zur Trockne verdampft. Es geschieht dies entweder unter einer Glocke über Schwefelsäure, mit oder ohne Verdünnung der Luft, oder auch in einer Retorte, durch deren Tubulus man einen Luftstrom einleitet.

Scheiden sich beim Eindampfen fette Materien oder andere Stoffe unlöslich aus, so filtrirt man die eingeeengte Flüssigkeit durch ein mit Wasser benetztes Filter und verdampft das Filtrat, nach einer der oben bezeichneten Arten, bis fast zur Trockne.

c. Den Rückstand digerirt man mit kaltem absolutem Alkohol, filtrirt, wäscht den nicht löslichen Rückstand mit Alkohol vollständig aus, lässt die alkoholische Lösung an der Luft oder im Vacuum verdunsten, löst den sauren Rückstand in wenig Wasser und setzt so lange doppelt-kohlensaures Natron zu, als noch Aufbrausen erfolgt.

d. Man übergiesst und schüttelt darauf das Ganze mit dem 4- bis 5fachen Volum reinen, weinölfreien Aethers, stellt es ruhig hin und lässt etwas von dem obenauf schwimmenden Aether auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten. Bleiben hierbei ölige Streifen auf dem Uhrglase, die sich nach und nach zu einem Tropfen ansammeln und — gelinde erwärmt — einen unangenehmen, stechenden und erstickenden Geruch verbreiten, so hat man Grund, auf eine flüssige, flüchtige Base zu schliessen, während ein fester Rückstand oder eine trübe Flüssigkeit, in welcher feste Theilchen suspendirt sind, eine nicht flüchtige, feste Base vermuthen lässt. Der Geruch kann in dem Fall animalisch, unangenehm sein, aber er ist nicht stechend, wie bei flüchtigen Basen. Geröthetes Lackmuspapier wird dauernd gebläut. — Blicke kein Rückstand, so fügt man der Flüssigkeit etwas Natron- oder Kalilauge zu und schüttelt mit mehrmals erneutem Aether, welcher alsdann die Base aufnimmt. — Aus der Voraussetzung, dass die vorhandenen Basen in die ätherische Lösung übergehen sollen, ergibt sich, dass das Verfahren von Stas sich vorzugsweise auf die giftigen Alkaloide bezieht, welche in Aether löslich, wiewohl zum Theil schwer löslich sind. Die Basen, welche Stas namentlich als solche auführt, die mittelst seines Verfahrens entdeckt werden können, sind folgende: Coniin, Nicotin, Anilin, Picolin, Petinin, Morphin, Codein, Brucin, Strychnin, Veratrin, Colchicin, Delphinin, Emetin, Solanin, Aconitin, Atropin und Hyoscyamin.

α. Man hat Grund, auf eine flüchtige Base zu schliessen.

Man fügt zu dem Inhalte des Gefässes, aus dem man die Probe Aether abgezogen hatte, ein bis zwei Cubikcentimeter starke Kali- oder Natronlauge, schüttelt, giesst nach dem Ablagern den Aether in einen Kolben ab und wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit Aether noch drei- oder viermal, bis eine Probe des zuletzt abgegossenen Aethers beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man vermischt jetzt die ätherische Flüssigkeit mit etwas verdünnter Schwefelsäure, ($1 \text{ HO, SO}_3 : 5 \text{ aq.}$), bis die umgeschüttelte Flüssigkeit sauer reagirt, lässt sich ablagern, giesst den Aether von der sauren wässrigen Flüssigkeit ab und behandelt letztere auf gleiche Art nochmals mit Aether.

aa. Die rückständige saure Lösung (welche schwefelsaures Ammon, — Nicotin, — Anilin, — Picolin und Petinin enthalten kann, beziehungsweise enthalten muss, da diese Basen in ihrer Verbindung mit Schwefelsäure in Aether ganz unlöslich sind, und in der sich ausserdem, bei Anwesenheit von Coniin, der grössere Theil desselben findet) versetzt man mit concentrirter Natron- oder Kalilösung bis zum Vorwalten, behandelt mit Aether, welcher die freigewordenen Basen wiederum aufnimmt, giesst den Aether ab, überlässt ihn — bei möglichst niedriger Temperatur — der freiwilligen Verdunstung und bringt das den Rückstand enthaltende Schälchen zuletzt eine kurze Zeit ins Vacuum über Schwefelsäure. — Bei dieser Operation entweicht der Aether, wie auch das Ammoniak, während die flüchtige organische Base (deren Natur nun weiter festzustellen ist) rein zurückbleibt.

bb. Der von der sauren Lösung abgegossene Aether enthält die animalischen Materien, welche derselbe der alkalischen Flüssigkeit entzogen hat. Er hinterlässt daher bei freiwilligem Verdunsten einen geringen, schwach gelb gefärbten Rückstand von widrigem Geruch, in welchem sich auch etwas schwefelsaures Coniin vorfindet, sofern diese Base vorhanden war.

β. Man hat Grund, auf eine nicht flüchtige, feste Base zu schliessen.

Die ätherische Lösung, welche man durch Erschöpfen des entweder nur mit doppelt-kohlensaurem Natron oder ausserdem mit Kali- oder Natronlauge versetzten, zuvor sauer gewesenen Rückstandes (siehe c. und d.) erhalten hat, überlässt man, nachdem einige Tropfen Alkohol zugefügt worden sind, der freiwilligen Verdunstung. Erhält man hierbei die Base nicht deutlich krystallisirt und hinlänglich rein, so fügt man einige Tropfen mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers zu, wodurch sich die Masse in der Regel in einen fettigen, der Schale anhaften-

den Theil und in eine saure wässerige Lösung scheidet, in der die Base als saures schwefelsaures Salz gelöst ist. Man decantirt oder filtrirt diese ab, wäscht mit wenig schwach angesäuertem Wasser aus und verdampft die Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure stark. Den Rückstand vermischt man mit einer ganz concentrirten Lösung von reinem kohlen-saurem Kali, behandelt das Ganze mit absolutem Alkohol, decantirt und lässt die alkoholische Flüssigkeit verdunsten, wobei alsdann die Base rein oder fast rein zurückbleibt.

2. Modificationen des Stas'schen Verfahrens von Otto *).

- a. Bei dem in 1. beschriebenen Verfahren von Stas geht vorhandenes Morphin nur dann in die Aetherlösung über, wenn man unmittelbar nach dem Zusatz des doppelt-kohlensauren Natrons (1. c.) mit Aether schüttelt und den Aether bald abgiesst. Schüttelt man dagegen erst nach längerer Zeit mit Aether, so bleibt dem Morphin Zeit, sich krystallinisch auszuscheiden, in welchem Falle es in Aether so gut als unlöslich ist (P. Pöllnitz), — und lässt man die Aetherlösung längere Zeit stehen, bevor man sie abgiesst, so scheidet sich das gelöste Morphin wieder in kleinen Krystallen an der Glaswand ab. — Da es somit immerhin leicht möglich ist, dass das Morphin ganz oder fast ganz bei der Behandlung mit Aether ungelöst bleibt, so versäume man nie, die in 1. d. erhaltene, mit Aether mehrmals ausgezogene alkalische Flüssigkeit, nachdem man sie mit etwas mehr Natronlauge versetzt hat, um etwa ausgeschiedenes Morphin zu lösen, und nachdem der noch beigemischte Aether verdunstet ist, mit einer concentrirten Salmiaklösung zu vermischen und an der Luft offen stehen zu lassen, um auf diese Art dem Morphin Gelegenheit zu geben, herauszukrystallisiren.
- b. Anstatt der oben (1. β .) angegebenen Methode zur Ausmittlung nicht flüchtiger Alkaloide, empfiehlt Otto, gestützt auf zahlreiche Erfahrungen, die folgende, welche im Principe mit der völlig übereinkommt, welche Stas für die flüchtigen Basen empfohlen hat.

Man lässt die Aetherlösung verdunsten, löst das zurückbleibende unreine Alkaloid in ein wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und schüttelt diese Lösung wiederholt mit Aether, welcher das saure schwefelsaure Alkaloid ungelöst lässt, während er die fremden organischen Stoffe löst und entfernt. Man versetzt jetzt die saure wässerige Lösung mit kohlen-saurem Natron im Ueberschuss,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 44., auch dessen Anleitung zur Ausmittlung der Gifte.

schüttelt wiederholt mit Aether (um die in Freiheit gesetzten Alkaloide zu lösen) und lässt die Aetherlösung verdunsten, in welchem Falle die gelösten Alkaloide sehr rein, zum grossen Theile krystallinisch zurückbleiben.

- c. Am meisten empfiehlt aber Otto die Behandlung des Alkaloides als Salz mit Aether, bevor man es durch ein Alkali abscheidet und mit Aether aufnimmt. — Man schütte daher, wenn man dieses Verfahren einhalten will, die in l. c. genannte saure wässrige Flüssigkeit, welche das Alkaloid in Verbindung mit Weinsäure oder Oxalsäure enthält, wiederholt mit Aether, so lange derselbe noch gefärbt wird und beim Verdunsten einen Rückstand hinterlässt, dann erst füge man kohlensaures Natron hinzu, löse das Alkaloid durch Aether und verfähre überhaupt so, wie es in l. d. angegeben ist. Man erhält alsdann beim Verdampfen des Aethers das Alkaloid sogleich sehr rein.

3. Modification des Stas'schen Verfahrens von Fr. Janssens *).

Bei dem Stas'schen Verfahren erhält man nach Janssens Strychnin auch dann nicht immer genügend rein, wenn man die Otto'sche Modification anwendet, namentlich dann nicht, wenn das Strychnin von fremden, sowohl in Alkohol, Wasser und Aether als in verdünnter Schwefelsäure löslichen Substanzen begleitet wird. Er empfiehlt folgende Modification. Nachdem man nach §. 244. l. c. den Rückstand mit 25 bis 50 CC. Wasser gelöst und so eine saure Lösung von weinsteinsaurem Strychnin erhalten hat, in welchem noch fremde Substanzen vorhanden sind, setzt man unter langsamem Umrühren soviel fein gepulvertes doppelt-kohlensaures Natron zu, bis die Flüssigkeit nur noch durch freie Kohlensäure sauer ist. Scheidet sich dabei irgend ein Niederschlag aus, so filtrirt man denselben sofort durch ein rasch filtrirendes Filter ab. Das Strychnin bleibt durch Vermittelung der freien Kohlensäure gelöst und schlägt sich erst nieder, wenn man das Filtrat zum Kochen erhitzt und theilweise eindampft. Nachdem es abfiltrirt und ausgewaschen ist, löst man es in einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 200) auf, fügt kohlensaures Kali im Ueberschuss zu, schüttelt wiederholt mit der sechsfachen Menge Aether und lässt diesen verdunsten.

4. Methode von L. v. Usler und J. Erdmann *).

Dieselbe ist als eine Verbesserung des Stas'schen Verfahrens zu betrachten, sofern es sich um nicht flüchtige Alkaloide, insbesondere Mor-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 48. — **) Annal. der Chem. und Pharm. 120. S. 121 und 122, S. 360.

phin, handelt, während bei flüchtigen Alkaloiden das ursprüngliche Stas'sche Verfahren den Vorzug verdient. Die Methode beruht ganz auf dem oben entwickelten Princip, lässt aber statt Aether Amylalkohol anwenden.

Die zu untersuchenden Massen werden, wenn nöthig, mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, mit Salzsäure schwach angesäuert, 1 bis 2 Stunden lang bei 60 bis 80° C. digerirt und durch ein mit Wasser angefeuchtetes leinenes Seihetuch colirt; den Rückstand zieht man mit heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser aus, übersättigt die vereinigten Auszüge mit Ammon und verdampft unter Zusatz reinen Quarzsandes zur Trockne. Durch den Zusatz des Sandes wird es möglich, den Rückstand zu pulverisiren. Nachdem dies geschehen, wird er mit Amylalkohol wiederholt ausgekocht, um ihm das Alkaloid vollständig zu entziehen. Die Auszüge filtrirt man heiss durch mit Amylalkohol befeuchtetes Filzpapier. — Das meist gelb gefärbte Filtrat enthält neben dem Alkaloid noch Fett- und Farbstoffe gelöst. Um es von diesen zu befreien, bringt man dasselbe in ein cylindrisches Gefäss, versetzt es mit dem zehn- bis zwölffachen Volum mit Salzsäure angesäuerten, fast siedend heissen Wassers und schüttelt längere Zeit tüchtig durch. Hierdurch geht das Alkaloid als salzsaures Salz in die Wasserlösung über, während Fett- und Farbstoffe in dem Amylalkohol gelöst bleiben *). Letzteren nimmt man mit einer Kautschukpipette ab, und schüttelt die saure Lösung alsdann wiederholt mit neuen Mengen von Amylalkohol, bis dieselbe vollständig entfärbt und entfettet ist. Man concentrirt sie alsdann durch Abdampfen, versetzt mit Ammon im geringen Ueberschuss, fügt heissen Amylalkohol hinzu und schüttelt tüchtig durch. Nach vollendeter Sonderung der beiden Flüssigkeiten hebt man die obere, die Lösung des Alkaloids in Amylalkohol, ab, zieht die zurückbleibende Flüssigkeit noch einmal mit heissem Amylalkohol aus und verjagt nun durch Erhitzen auf dem Wasserbade den Amylalkohol vollständig, wobei dann das Alkaloid oft schon so rein zurückbleibt, dass die Reactionen damit angestellt werden können. Für den Fall, dass es noch gelblich oder bräunlich gefärbt sein sollte, nimmt man es noch einmal mit verdünnter Salzsäure auf, schüttelt diese Lösung mit Amylalkohol, entfernt denselben mit der Pipette und schüttelt nach dem Uebersättigen mit Ammon abermals mit Amylalkohol, hebt diesen ab und verdunstet ihn auf dem Wasserbade. Nur selten wird man nöthig haben, diese Reinigung bei dem jetzt zurückbleibenden Alkaloid zu wiederholen. Das letzte Eindampfen der Lösung des reinen Alkaloids nimmt man zweckmässig in einem schief liegenden kleinen Porzellantiegel vor. Ehe man

*) Wendet man weniger Wasser an, so bleiben leicht Spuren des salzsauren Alkaloids im Amylalkohol zurück. J. Erdmann rath überhaupt, den ersten Amylalkohol, sowie den zum Entfetten weiter verwandten zurückzustellen, um beide im Nothfalle nochmals mit der angegebenen Menge angesäuerten Wassers durchschütteln zu können.

zu den entscheidenden Reactionen schreitet, prüfe man, ob das Alkaloid, mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen, sich noch bräunt. Ist dies der Fall, so hat man die Reinigung noch fortzusetzen. — Die Verfasser haben noch sehr geringe Mengen von Alkaloiden, z. B. 5 Milligramm salzsaures Morphin, 1 Tropfen Nicotin, 9 Milligramm Strychnin, mit 2 bis 3 Pfund Speisebrei versetzt, nach dieser Methode isolirt und nachgewiesen, — und in seiner zweiten Abhandlung macht J. Erdmann noch insbesondere darauf aufmerksam, dass er sie nach derselben Methode auch aus den völlig faulen Eingeweiden damit vergifteter Thiere, nach 2 bis 4 Wochen, abgeschieden und erkannt habe. Die letzteren Versuche bezogen sich auf Strychnin und Morphin. Die Nachweisung kann sich natürlich immer nur auf die noch unzersetzten Antheile des Alkaloids beziehen. Bei Morphin scheint eine im Organismus stattfindende Zersetzung desselben zweifellos. Im Harn, Gehirn und Rückenmark eines Kaninchens, welches 0,1 Grm. salzsaures Morphin erhalten hatte und nach $3\frac{1}{2}$ Stunden getödtet wurde, fand sich kein Morphin, im Blut war sehr wenig, im Magen und Dünndarm wenig, in den übrigen Darmtheilen mehr.

5. Verfahrensweisen zur Nachweisung des Strychnins, welche auf der Anwendung des Chloroforms beruhen *).

a. Nach Rodgers und Girdwood **).

Man digerirt die zu prüfende Substanz mit verdünnter Salzsäure (1 Säure, 10 Wasser), filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, erschöpft den Rückstand mit Weingeist, verdampft den Auszug, behandelt den Rückstand mit Wasser, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Ammon, fügt etwa $\frac{1}{2}$ Unze (15 Grm.) Chloroform hinzu, schüttelt, bringt das Chloroform mittelst einer Pipette in eine Schale, verdunstet im Wasserbade, befeuchtet den Rückstand zur Verkohlung fremder organischer Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure, behandelt nach einigen Stunden mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird wieder mit Ammon übersättigt und mit etwa 1 Drachme (4 Grm.) Chloroform geschüttelt. Dieses Verfahren wird wiederholt, so lange der Verdampfungsrückstand des Chloroforms noch durch Schwefelsäure verkohlt wird. Von der einen reinen Rückstand gebenden Chloroformlösung bringt man mittelst eines Haarröhrchens Tropfen nach Tropfen an denselben Fleck einer erwärmten Porzellanschale, lässt verdampfen und prüft schliesslich den Rückstand

*) Diese Methoden lassen sich jedenfalls auch zur Abscheidung anderer Alkaloide benutzen, doch ist deren Verhalten zu Chloroform noch nicht genügend festgestellt. — **) Pharm. Journ. Trans. XVI. 497; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1857. 603.

mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali. — Es gelang den Genannten, auf diesem Wege selbst $\frac{1}{2000}$ Gran Strychnin nachzuweisen.

b. Nach E. Prollius*).

Man kocht zwei Mal mit Weingeist unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure aus, verdampft in gelinder Wärme, filtrirt die rückständige saure wässerige Lösung durch ein angeässtes Filter, fügt Ammon im geringen Ueberschuss, dann 20 bis 25 Gran (etwa $1\frac{1}{2}$ Grm.) Chloroform hinzu, schüttelt, befreit das abgelagerte Chloroform durch Decantiren und Abschütteln mit Wasser von aller Lauge, vermischt es mit 3 Thln. Weingeist und lässt verdunsten. Ist eine einigermaassen erhebliche Menge Strychnin zugegen, so erhält man dasselbe in Krystallen.

c. Nach R. P. Thomas**).

Man säuert mit reiner Essigsäure***) (specif. Gewicht 1,041) schwach aber deutlich an und digerirt mehrere Stunden in gelinder Wärme. Die durch Coliren und Pressen erhaltene Flüssigkeit filtrirt man, fügt Kalilauge bis zum starken Vorwalten zu und schüttelt mit Chloroform. Vorhandenes Strychnin löst sich darin und bleibt beim Verdunsten des von der Lauge getrennten Chloroforms zurück, während etwa vorhandenes Morphin in der kalischen Lösung bleibt (und daraus durch Salmiak allmählich gefällt werden kann, vergl. S. 244. 2. a.).

6. Methode, welche Graham und A. W. Hofmann anwendeten, um Strychnin im Bier nachzuweisen†).

Diese Methode, welche sich auf die schon früher bekannte Thatsache stützt, dass eine Strychninsalzlösung, mit Thierkohle geschüttelt, ihr Strychnin an die Kohle abgibt, wird sich ohne Zweifel auch zur Auffindung anderer Alkaloide anwenden lassen. Sie wird folgendermaassen ausgeführt:

Man schüttelt die auf Strychnin zu untersuchende wässerige, neutrale oder schwach saure Flüssigkeit mit Thierkohle (Graham und Hofmann wendeten auf das Liter Flüssigkeit 30 Gramm an), lässt 12 bis 24 Stunden unter von Zeit zu Zeit wiederholtem Aufschütteln stehen, filtrirt ab, wäscht die Kohle zweimal mit Wasser aus und kocht sie sodann mit Weingeist von 80 bis 90 Proc., und zwar mit etwa viermal so viel, als man Kohle genommen hatte, eine halbe Stunde lang, indem man

*) Chem. Centralbl. 1857. 231. — **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 517. — Die Methode nimmt auf die gleichzeitige Anwesenheit von Morphin Rücksicht. — ***) Thomas empfiehlt aus dem Grunde Essigsäure, weil dieselbe auch die gerbsauren Verbindungen des Strychnins und Morphins löst. — †) Annal. der Chem. und Pharm. 83. 39.

das Verdampfen des Weingeistes durch eine geeignete Vorrichtung verhindert. Den von der Kohle heiss abfiltrirten Weingeist destillirt man ab, setzt zum bleibenden wässerigen Rückstand etwas Kalilauge, schüttelt mit Aether und decantirt denselben. Beim freiwilligen Verdunsten hinterlässt derselbe das Strychnin in einem hinlänglichen Grade von Reinheit, so dass es durch Reagentien leicht weiter geprüft werden kann (s. §. 237).

Dieselbe Methode wandte St. Macadam*) an bei seinen zahlreichen Versuchen Strychnin in Thierleichen nachzuweisen. Er behandelte die zerkleinerten Materien mit einer verdünnten wässerigen Auflösung von Oxalsäure in der Kälte, filtrirte durch Musselin, wusch mit Wasser aus, erhitzte zum Sieden, filtrirte noch warm von coagulirten eiweissartigen Materien ab, schüttelte mit Kohle und verfuhr wie angegeben. Nach seinen Mittheilungen war der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand in der Regel unmittelbar zur Prüfung auf Strychnin geeignet. War dies nicht der Fall, so behandelte er den Rückstand nochmals mit Oxalsäurelösung und wiederholte das Verfahren mit Thierkohle.

7. Abscheidung durch Dialyse.

Das in §. 8 beschriebene, von Graham in die Wissenschaft eingeführte, dialytische Verfahren kann auch mit Vortheil zur Abscheidung von Alkaloiden aus Speisebrei, Eingeweiden etc. angewandt werden. Man säuert mit Salzsäure an und bringt in den Dialysator. Die Alkaloide, als Krystalloidsubstanzen, durchdringen die Membran und finden sich nach 24 Stunden grösstentheils in der äusseren Flüssigkeit. Je nach Umständen kann aus der durch Abdampfen eingeeengten das Alkaloid unmittelbar gefällt oder nach einer der zuvor beschriebenen Methoden noch weiter gereinigt werden.

*) Pharm. Journ. Trans. XVI. 120. 160. — Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1856. 759.

II.

Allgemeines Schema, nach dem man die Substanzen, welche zur Erlernung der qualitativen Analyse untersucht werden sollen, zweckmässig auf einander folgen lässt.

§. 245.

Wenn man sich mit dem Verhalten der Körper zu Reagentien vertraut gemacht, auch erlernt und erprobt hat, wie man mit Hilfe derselben Basen und Säuren verschiedener Gruppen, sowie die Glieder einer und derselben Gruppe, von einander scheidet oder neben einander erkennt, so geht man behufs der Erlernung der qualitativen chemischen Analyse zu wirklichen Untersuchungen über. Es ist nicht gleichgültig, ob man dabei in der Reihenfolge der Substanzen, die man zur Uebung analysirt, ganz regellos verfährt, oder ob man sämtliche Untersuchungen unter einen bestimmten Gesichtspunkt bringt. Viele Wege können zum Ziele führen, aber einer ist immer der nächste. — Um auch in dieser Beziehung Anfänger nicht ohne Leitung zu lassen, theile ich im Folgenden einen Faden mit, an welchem fortschreitend man, wie die Erfahrung gelehrt hat, schnell und sicher zum Ziele gelangt.

Vor Allem muss man, so lange man zur Uebung analysirt, mit grösster Bestimmtheit erfahren können, ob die gefundenen Resultate richtig sind, weil nur dadurch das Vertrauen auf die Sicherheit des Ganges hervorgerufen und eine gewisse Zuversicht, ein gewisses nothwendiges Selbstvertrauen geweckt wird; weil nur daraus die sichere Ueberzeugung erwächst, dass man bloss durch ein geregeltes und durchdachtes Verfahren zum Ziele gelangt. Man lasse sich also die zu untersuchenden Substanzen von einem Anderen, der ihre Bestandtheile ganz genau kennt, mischen. Hat man dazu keine Gelegenheit, so ist es noch besser, man mischt sie sich selbst und weist sodann, gerade als ob man sie noch nicht wüsste, die Bestandtheile nach, als wenn man ganz unbekannte Substanzen zur Untersuchung wählt. Man gebe nur einem Anfänger ein Gemenge, dessen Bestandtheile man selbst nicht genau kennt, zum Analysiren; er findet dies und jenes, das unterliegt keinem Zweifel, wo soll aber sein Vertrauen auf die Methode und auf die eigene Kraft herkommen, wenn man ihm nur antworten kann: „es ist leicht möglich, es kann wohl sein,“ und wenn man nicht zu sagen vermag „ja“ oder „nein.“ —

Je nach der Individualität und den Vorkenntnissen wird der Eine sehr viele, der Andere nur eine geringere Anzahl von Untersuchungen machen müssen, bevor er seiner Sache gewiss wird. Ich theile das folgende Schema in hundert Nummern, weil ich zu der Ueberzeugung gelangt bin, dass eine solche Anzahl zweckmässig ausgewählter Analysen zur gründlichen Erlernung des Verfahrens im Durchschnitt hinreichend ist.

A. Von 1 bis 20.

Wässerige Lösungen einfacher Salze, z. B. von schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Kalk, Chlorkupfer etc.

Zur Erlernung des Ganges bei der Analyse von in Wasser löslichen Substanzen, die nur eine Base enthalten. Hierbei soll nur nachgewiesen werden, welche Base in der Flüssigkeit gelöst ist, auf den Beweis aber, dass sonst keine andere zugegen ist, wie auch auf die Auffindung der Säure, kein Gewicht gelegt werden.

B. Von 21 bis 50.

Eine Säure und eine Base enthaltende Salze etc. in fester Form (zerrieben), z. B. kohlensaurer Baryt, borsaures Natron, phosphorsaurer Kalk, arsenige Säure, Chlornatrium, Weinstein, Grünspan, schwefelsaurer Baryt, Chlorblei etc.

Zur Erlernung, wie eine feste Substanz durch Erhitzen im Röhrchen und vor dem Löthrohre einleitend geprüft und in eine zur Untersuchung geeignete Form gebracht (also aufgelöst oder aufgeschlossen) wird, wie ein Metalloxyd gefunden wird, wenn der Körper auch nicht in Wasser löslich ist, und wie man die Gegenwart einer Säure nachweist. — Base und Säure muss gefunden werden; der Beweis, dass sonst keine Bestandtheile vorhanden sind, ist nicht zu führen.

C. Von 51 bis 65.

Wässerige oder saure Lösungen mehrerer Basen.

Zur Erlernung der Trennung und Unterscheidung mehrerer Metalloxyde. Es muss der Beweis geführt werden, dass ausser den gefundenen Basen keine weiteren vorhanden sind. Die Säuren bleiben unberücksichtigt.

D. Von 66 bis 80.

Trockne Gemenge der mannigfaltigsten Art. Die Salze seien theils anorganische, theils organische, die Gemengtheile theils in Wasser oder Salzsäure löslich, theils unlöslich, also z. B. Chlornatrium, kohlensaurer Kalk und Kupferoxyd, — phosphorsaure Ammon-Magnesia und arsenige Säure, — weinsteinsaurer Kalk, oxalsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt, — phosphorsaures Natron, salpetersaures Ammon und essigsaures Kali etc.

Zur Erlernung der Behandlung mannigfach gemengter Substanzen mit Lösungsmitteln, der Auffindung mehrerer Säuren neben einander, der Erkennung der Basen auch bei Gegenwart phosphorsaurer alkalischer Erden; wie überhaupt zur Vorbereitung auf Analysen, wie sie in der Wissenschaft und im Leben vorkommen.

Es müssen alle Bestandtheile gefunden, es muss die Natur der Substanz erforscht werden.

E. Von 81 bis 100.

Gegenstände, wie sie die Natur bietet, wie sie im Handel vorkommen etc. — Brunnenwasser, Mineralien aller Art, Ackererde, Pflanzenaschen, Pottasche, Soda, Metalllegirungen, Farben etc.

III.

Darstellung der Resultate bei den zur Uebung analysirten Substanzen.

§. 246.

So lange man zur Uebung analysirt, ist es nicht gleichgültig, in welcher Weise man die Resultate aufschreibt, und wenn auch alle Darstellungsweisen des Gefundenen zuletzt dasselbe Ziel erreichen lassen, so ist doch eine geeigneter als die andere, zu einem raschen Eindringen in den Gegenstand, zu einem schnellen und doch gründlichen Umfassen des ganzen Gebietes hinzuführen.

Aus den folgenden Beispielen möge man die Art ersehen, die sich mir in der Praxis als die zweckmässigste und geeignetste dauernd bewährt hat.

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 1 bis 20.

Farblose Flüssigkeit von neutraler Reaction.

HCl O	HS O	NH ₄ S O	NH ₄ O, CO ₂ und NH ₄ Cl, weisser Niederschlag,
also kein	kein PbO	kein FeO	also entweder
AgO	" HgO	" MnO	BaO, SrO oder CaO,
Hg ₂ O	" CuO	" NiO	durch Gypslösung kein Nieder-
	" BiO ₃	" CoO	schlag, also
	" CdO	" ZnO	Kalk.
	" AsO ₃	" Al ₂ O ₃	Bestätigung durch
	" AsO ₅	" Cr ₂ O ₃	O.
	" SbO ₃		
	" SnO ₂		
	" SnO		
	" AuO ₃		
	" PtO ₂		
	" Fe ₂ O ₃		

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 21 bis 50.

Weisses Pulver, beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzend, alsdann unveränderlich. In Wasser löslich, Reaction neutral.

HCl O	HS O	NH ₄ S O	NH ₄ O, CO ₂ und NH ₄ Cl O	PO ₅ , 2NaO, HO und NH ₄ O, weisser Niederschlag, also Magnesia.
----------	---------	------------------------	---	--

Die Säure kann (da die Base MgO und die Substanz in Wasser löslich ist) nur Cl , J , Br , SO_3 , NO_3 , $\bar{A}$ etc. sein. Die Abwesenheit der organischen Säuren und der Salpetersäure ergibt sich aus der vorläufigen Prüfung.

$BaCl$ erzeugt einen weissen Niederschlag. Derselbe ist in HCl unlöslich, also Schwefelsäure.

Etwaige Darstellungsweise von 51 bis 100.

Weisses Pulver, beim Erhitzen in der Glasröhre bleibend gelb werdend, ohne Bildung eines Sublimates und ohne Erzeugung sichtbarer oder durch saure oder alkalische Reaction ausgezeichnete Dämpfe. Vor dem Löthrobre dehnbares Metallkorn und gelber, nach aussen beim Erkalten weisser Beschlag. — In Wasser unlöslich, mit Salzsäure aufbrausend, darin nicht völlig löslich, in Salpetersäure leicht zur ungetriebenen Flüssigkeit löslich.

HCl	HS	NH_4S	NH_4O, CO_2	Beim Abdampfen	Kalkhydrat
weisser Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich, in heissem Wasser vollständig löslich, die Lösung durch SO_2 weiss gefärbt: Blei.	schwarzer Niederschlag, in Schwefelammonium unlöslich, in Salpetersäure leicht löslich. SO_3 erzeugt weissen Niederschlag: Blei, Prüfungen auf Cu , Bi und Cd negativen Resultates.	weisser Niederschlag, Ammon allein gab keinen. Salzsäure Lösung mit Natrium im Ueberschuss klar. NH_4Cl O	weisser Niederschlag, in Salzsäure gelöst. Durch Gypsung nach einiger Zeit weisser Niederschlag: Strontian. Ausfällen und Kochen mit schwefelsaurem Ammon, Filtrat mit O auf Kalk geprüft.	kein Rückstand.	kein Ammon.

Von Säuren hat sich Kohlensäure bereits ergeben. Von den übrigen können folgende nicht zugehen sein: Organische Säuren und Salpetersäure nicht nach der vorläufigen Prüfung;

ClO_3 nicht, weil in Wasser ganz unlöslich;

S und SO_3 nicht, weil in Salpetersäure leicht löslich;

CrO_3 nicht wegen der Farblosigkeit der salpetersauren Lösung;

P_2O_5 , SiO_2 , HFl und O nicht, weil die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung durch Ammon allein nicht gefällt wurde;

BO_3 konnte in geringer Menge zugehen sein, eine Prüfung auf dieselbe gab ein negatives Resultat.

Cl , J , Br konnten in Form basischer Bleiverbindungen zugehen sein. Bei Prüfung der salpetersauren Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd entstand jedoch kein Niederschlag, somit waren sie nicht zugehen.

Also vorhanden { Basen: Bleioxyd, Zinkoxyd, Strontian.
Säuren: Kohlensäure.

IV.

Zusammenstellung

der

häufiger vorkommenden Formen und Verbindungen der beachteten Körper,

mit besonderer Berücksichtigung der Classen,

in welche sie nach ihrer Löslichkeit

in Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser

gehören.

§. 247.

Vorbemerkungen.

Der Kürze wegen sind die Classen, in welche die Verbindungen nach der in §. 179 gemachten Eintheilung gehören, durch Zahlen ausgedrückt. Es bedeutet also 1 einen in Wasser löslichen, — 2 einen in Wasser unlöslichen, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser löslichen, — 3 einen in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure unlöslichen Körper. Für die auf der Grenze stehenden Körper sind die Zahlen der betreffenden Classen verbunden angegeben. Es bezeichnet also 1 — 2 einen Körper, der in Wasser schwer löslich ist, von Salzsäure oder Salpetersäure aber gelöst wird. 1 — 3 einen in Wasser schwer löslichen Körper, dessen Löslichkeit durch Zusatz von Säuren nicht erheblich vermehrt wird, und 2 — 3 einen in Wasser unlöslichen, in Säuren schwer löslichen Körper. Ist das Verhalten einer Verbindung zu Salzsäure von dem zu Salpetersäure wesentlich verschieden, so wird es in den Anmerkungen gesagt.

Die Haloidsalze und Schwefelverbindungen sind der Uebersichtlichkeit wegen, je nachdem sie ihnen entsprechen, in den Columnen des Oxyds oder Oxyduls ohne besondere Ueberschrift des reinen Metalls angeführt.

Die officinellen und in der Industrie häufiger angewandten Verbindungen sind mit römischen Zahlen bezeichnet.

Unter den Salzen sind im Durchschnitt die neutralen verstanden, basische und saure aber, wie auch Doppelsalze, im Falle sie officinell oder technisch wichtig sind, in den Anmerkungen angeführt. Die bei den betreffenden neutralen oder einfachen Salzen stehenden kleineren Zahlen deuten auf sie hin.

	KO	NaO	NH ₄ O	BaO	SrO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZnO	MnO	NiO	CoO
	I	I	I	I	I	I-II	II	II	II u. III	II	2 ₁₇	II	II
CrO ₃	I ₁	1	1	2	1-2	1-2	1		2	1	1	2	2
SO ₃	I _{2,13,15}	1	I _{14,20,30}	III	III	I-III	I	I _{13,14}	Iu. II ₁₅	I	I	I	I
PO ₅	1	I ₈	1 _{8,12}	2	2	II ₁₁	2 ₁₂	2	2	2	2	2	2
BO ₃	1 ₃	1	1 ₉	2	2	2	1-2	2	2	2	2	2	2
$\overline{O}$	I ₄	I	I	2	2	II	2	2	1-2	2	1-2	2	2
Fl	1	1	I	2-3	2-3	II-III	2-3	1	1	1-2	2	1-2	1-2
CO ₂	I ₅	I ₁₀	1	II	II	II	II			II	II	II	II
SiO ₂	I	I		2	2	2	2	2-3	2	2	2	2	2
Cl	I ₃₇	I ₃₅	I _{21,38}	I	I	I	I	1	Iu. III	I	1	I	I
Br	I	I	1	1	1	1	1	1	Iu. 3	1	1	1	1
J	I	1	I	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cy	I	1	1	1-2	1	1	1		2	II	2	2-3	2-3
Cfy	I	1	1	1-2	1	1	1			II-III	2	3	3
Cfdy	I	1	1			1	1			2	3	3	3
S	I	I	I	I	1	I-II ₄₅	2	2	2-3	II ₁₆	II	2 ₁₈	2 ₁₉
NO ₅	I	I	I	I	I	1	1	1	I	1	1	1	I
ClO ₅	I	1	1	1	I	1	1	1	1	1	1	1	1
$\overline{T}$	I _{5,6,7,22,46}	I ₇	1 ₆	2	2	II	1-2	1	1	2	1-2	2	1
$\overline{Ci}$	1	1	1	2	2	1-2	1	1	1	1-2	2	1	1
$\overline{Ma}$	1	1	1	1u.2	1	2	1	1		1	1		
$\overline{Su}$	1	1	1	1-2	1-2	1-2	1	1-2		1-2	1	1	1-2
$\overline{Bz}$	1	1	1	1		1	1				1		
$\overline{A}$	1	I	I	I	1	I	1	I	1	I	1	1	1
$\overline{Fo}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
AsO ₃	I	1	1	2	2	2	2				2	2	2
AsO ₅	I	I	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	KO	NaO	NH ₄ O	BaO	SrO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZnO	MnO	NiO	CoO

FeO	Fe ₂ O ₃	AgO	PbO	Hg ₂ O	HgO	CuO	BiO ₃	CdO	AuO ₃	PtO ₂	SnO	SnO ₂	SbO ₃	
2	II	2	II ₂₄	II	II	II	2	2		2	2	2u.3	II ₄₂	
	1	2	II-III	2	1-2	1	2	2			2		2	CrO ₃
I ₂₀	I	I-II	II-III	1-2	I ₂₇	I ₃₀	1	1		1	1		2	SO ₃
2	II	2	2	2	2	2	2	2			2	2	1-2	PO ₅
2	2	2	2			2	2	1-2			2			BO ₃
2	2	2	2	2	2	2	2	2		1	2	1	2	O
1-2	1	1	2		1-2	2	1	1-2			1	1	1	Fl
II		2	II	2	2	II	2	2						CO ₂
2	2		2			2		2						SiO ₂
I	I ₂₁	III	I-III	II-III	I ₂₈	I	I-II ₃₃	I	I ₃₅	I _{37.38}	I	I ₄₀	I-II ₄₃	Cl
1	1	3	1-3	2-3	1	1	1-2	I	1	1			1-2	Br
I	1	3	I-II	II	II	1	2	I	2	3	1	1	1-2	J
2-3		III	2		I	2		2	I	1				Cy
3	III	3	2			3					3	3		Cfy
III	1	3	1-2								3			Cfdy
II	2	2 ₂₃	II	II	II ₂₉	2 ₃₁	2	II	2 ₃₆	2 ₃₉	2 ₄₁	2 ₄₁	II _{44.45}	S
1	1	I	I	I ₂₆	I	I	I ₃₄	1		1				NO ₅
1	1	1	1	1	1	1	1	1			1			ClO ₅
1-2	I ₂₂	2	2	1-2	2	1	2	1-2			2		2 ₄₆	F
1	I	2	2	2	1-2	1		2						Ci
	I	1-2	1-2	2	1-2	1					I	1		Ma
1-2	2	2	2	2	1-2	1-2		1				2		Su
1	2	1-2	2	2	1-2	2		1						Bz
1	I	1	I ₂₅	1-2	1	I ₃₂	1	1			1	1		A
1	I	1	1-2	1	1	1	1	1			1			Fo
2	2	2	2	2	2	II							2	AsO ₃
2	2	2	2	2	2	2	2					2	2	AsO ₅
FeO	Fe ₂ O ₃	AgO	PbO	Hg ₂ O	HgO	CuO	BiO ₃	CdO	AuO ₃	PtO ₂	SnO	SnO ₂	SbO ₃	

A n m e r k u n g e n.

1. Doppelt-chromsaures Kali I.
2. Doppelt-schwefelsaures Kali I.
3. Boraxweinstein I.
4. Saures oxalsaures Kali I.
5. Saures weinsteinsaures Kali I.
6. Weinsteinsaures Ammon-Kali I.
7. Weinsteinsaures Natron-Kali I.
8. Phosphorsaures Natron-Ammon I.
9. Saures borsaures Natron I.
10. Doppelt-kohlensaures Natron I.
11. Basisch phosphorsaurer Kalk II.
12. Phosphorsäure Ammon-Magnesia II.
13. Schwefelsaures Thonerde-Kali I.
14. Schwefelsaures Thonerde-Ammon I.
15. Schwefelsaures Chromoxyd-Kali I.
16. Schwefelzink in Salpetersäure leicht, in Salzsäure etwas schwer löslich.
17. Manganhyperoxyd, in Salzsäure leicht, in Salpetersäure nicht löslich.
18. Schwefelnickel wird von Salpetersäure ziemlich leicht, von Salzsäure sehr schwierig zersetzt.
19. Schwefelkobalt, wie Schwefelnickel.
20. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon I.
21. Ammonium-Arsenchlorid I.
22. Weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali I.
23. Schwefelsilber, nur in Salpetersäure löslich.
24. Mennige wird von Salzsäure in Chlorblei, von Salpetersäure in von Ueberschuss der Säure gelöst werdendes Oxyd und in braunes, in Salpetersäure unlösliches, Bleihyperoxyd verwandelt.
25. Drittelessigsäures Bleioxyd I.
26. Mercurius solubilis Hahnemanni II.
27. Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd II.
28. Quecksilberchlorid-Quecksilberamid II.
29. Quecksilbersulfid, nicht in Salzsäure, nicht in Salpetersäure, wohl aber in erhitztem Königswasser löslich.
30. Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak I.
31. Schwefelkupfer wird von Salzsäure schwierig, von Salpetersäure leicht zersetzt.
32. Basisch essigsäures Kupferoxyd, in Wasser partiell, in Säuren vollständig löslich.
33. Basisches Chlorwismuth II.
34. Basisch salpetersaures Wismuthoxyd II.
35. Natriumgold-Chlorid I.

36. Schwefelgold wird von Salzsäure und von Salpetersäure nicht, wohl aber von erhitztem Königswasser gelöst.
37. Kalium-Platinchlorid I — 3.
38. Ammonium-Platinchlorid I — III.
39. Schwefelplatin wird von Salzsäure nicht, von kochender Salpetersäure wenig angegriffen, von erhitztem Königswasser gelöst.
40. Chlorammonium-Zinnchlorid I.
41. Zinnsulfür und Zinnsulfid werden von erhitzter Salzsäure zersetzt und aufgelöst, von Salpetersäure in im Ueberschuss der Säure unlösliches Oxyd verwandelt. — Sublimirtes Zinnsulfid wird nur von erhitztem Königswasser aufgelöst.
42. Antimonoxyd in Salzsäure, nicht in Salpetersäure löslich.
43. Basisches Antimonchlorid II.
44. Schwefelantimon wird von Salzsäure, namentlich beim Erhitzen, vollständig, von Salpetersäure aber nur kleinerentheils gelöst.
45. Schwefelantimoncalcium I — II.
46. Weinstein-saures Antimonoxydkali I.