

113,736.<sup>6</sup>

Beiträge  
zur  
**Spectroscopie einzelner Gifte und  
Arzneimittel.**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
**Doctors der Medicin**

verfasst und mit Bewilligung  
Einer Hochverordneten medicinischen Facultät  
der Kaiserlichen Universität zu Jurjew (Dorpat)  
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von  
**Ralf von Bunge.**

Ordentliche Opponenten:  
Doc. Dr. F. Krüger. — Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. B. Kürber.



Jurjew (Dorpat).  
Druck von C. Mattiesen.  
1894.



124704

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.  
Юрьевъ, 2-го декабря 1894 г.  
№ 798.

Деканъ: С. Васильевъ.

Meinen Eltern.

Д 124704

Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff bitte ich, für die Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie für die Unterstützung bei Abfassung derselben meinen aufrichtigen Dank entgegennehmen zu wollen.

Zugleich spreche ich meinen akademischen Lehrern, insbesondere Herrn Prof. Dr. H. Unverricht, z. Z. Director der Krankenanstalt zu Magdeburg-Sudenburg, für die mir an der hiesigen Universität zu Theil gewordene Ausbildung meinen wärmsten Dank aus.

---

Lässt man durch eine farbige Flüssigkeit weisses Licht durchtreten, so werden von den verschiedenfarbigen Strahlen des weissen Lichtes einige, schon nachdem sie eine kurze Strecke in der Flüssigkeit zurückgelegt haben, so geschwächt, dass sie verschwinden, während andere längere Strecken der Flüssigkeit durchlaufen können, ohne merklich verändert zu werden. Die Färbung des austretenden Lichtes wird somit nur bedingt durch diejenigen Strahlen, die von der Flüssigkeit nicht absorbiert worden sind <sup>1)</sup>.

Beobachten wir eine Farblösung durch das Spectroscop, so fehlen in dem durch das Prisma desselben entworfenen Spectrum diejenigen Farben, welche von der Flüssigkeit absorbiert worden sind. Diejenigen Strahlen, die durch die gefärbte Flüssigkeit nicht vollständig zurückgehalten, sondern nur abgeschwächt wurden, bewirken auch nur eine Abschwächung der entsprechenden Farben im Spectrum, dasselbe erscheint hier mehr oder weniger beschattet.

---

<sup>1)</sup> H. Helmholtz, Handb. d. physiolog. Optik, 1867, p. 274.

Während die Bezeichnung einer Färbung bei der Beobachtung durch das blosse Auge dem subjectiven Ermessen des Untersuchers bekanntlich einen nicht geringen Spielraum gewährt, giebt uns das Spectroscop nach dem Vorhergehenden eine exacte Methode der Untersuchung gefärbter Flüssigkeiten in die Hand. Die Natur der Färbung ist bestimmt durch Angabe der sichtbaren Theile des Spectrums resp. durch Bezeichnung der absorbirten Stellen desselben. In der Praxis hat sich letztere Bezeichnungsweise eingebürgert.

Nach der Art der auftretenden Absorption theilt *Melde*<sup>1)</sup> die absorbirenden Körper in 6 Hauptklassen ein:

1. Die Absorption beginnt am rothen Ende und schreitet mit zunehmender Concentration resp. Verdickung der Schicht mehr oder weniger zum violetten Ende fort.
2. Die Absorption beginnt am violetten Ende und schreitet zum rothen fort.
3. Die Absorption schreitet von einer mittleren Stelle continuirlich nach beiden Seiten fort.
4. Es treten gleichzeitig oder successiv an zwei getrennten Stellen Lichtbanden (gleichgiltig ob Endlichtbanden oder mittlere oder beide zugleich) auf, die bei weiterer Verdünnung zwischen sich einen Absorptionstreifen einschliessen, be-

1) *F. Melde*, Ueber Absorption des Lichts bei farbigen Flüssigkeiten. *Poggendorff's Annal. d. Phys. u. Chem. B.* 126. 1865. p. 277—280.

ziehungsweise gleichzeitig einen oder zwei Endabsorptionstreifen liefern.

5. Es treten gleichzeitig oder successiv bei grösser werdender Verdünnung an drei getrennten Stellen Lichtbanden auf, die zwei Absorptionstreifen zwischen sich lassen.

6. Es treten vier Lichtbanden, also drei Absorptionstreifen auf.

Die weiteren Classen ergeben sich von selbst.

*Vogel*<sup>1)</sup> theilt die lichtabsorbirenden Medien in vier Classen ein.

Für den practischen Gebrauch sind derartige Classificationen zu weitläufig. Es dürfte im Allgemeinen genügen, zu unterscheiden:

1. Endabsorptionen. Die Absorption beginnt an einem Ende des sichtbaren Spectrums resp. an beiden Enden gleichzeitig oder successiv.
2. Absorptionsbänder oder -streifen. Innerhalb des sichtbaren Spectrums sind einzelne Farben in grösserer oder geringerer Ausdehnung absorbirt.

Zur Feststellung der Lage und Grenzen von absorbirten Spectraltheilen steht uns in den *Fraunhofer'schen* Linien des directen oder reflectirten Sonnenlichtes eine natürliche Scala zu Gebot. Man wählt z. B. zur Bestimmung der Grenzen eines Absorptionstreifens die zunächst gelegenen *Fraunhofer'schen* Linien und drückt den relativen Ortswerth des Streifens durch einen Bruch aus,

1) *H. W. Vogel*, *Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe.* I. Th. 1889. p. 120—122.

welcher angiebt, um wieviel des Ganzen die Grenzlinie des Absorptionsbandes von der zunächst gelegenen erstgenannten Frauenhofer'schen Linie entfernt ist.  $D \frac{1}{4} E$  drückt also aus, dass der zu bezeichnende Ort im Spectrum um  $\frac{1}{4}$  der ganzen Entfernung zwischen D und E von D entfernt ist. Es ist dies die Methode von Brewster<sup>1)</sup>.

Aehnlich kann man nach K. Vierordt<sup>2)</sup> eine beliebige Stelle des Spectrums auch dadurch bezeichnen, dass man den Raum zwischen zwei Frauenhofer'schen Linien sich in 10 oder 100 Theile getheilt denkt und die Zahl der Theile, um welche die zu bezeichnende Stelle von der erstgenannten Frauenhofer'schen Linie abliegt, zwischen die beiden die Linien bezeichnenden Buchstaben setzt. „D 27 E“ heisst z. B. die Stelle die um  $\frac{27}{100}$  des Abstandes DE von D und  $\frac{73}{100}$  des Abstandes ED von E entfernt ist<sup>3)</sup>.

Eine weitere Art der Messung besteht in einem verschiebbaren Fadenkreuze, einer beleuchteten, verschiebbaren Linie oder einem ebensolchen Dreieck, welche über das ganze Spectrum geführt werden können. Die Verschiebung wird durch eine Micrometerschraube mit Scaleneintheilung bewirkt, welche eine Messung der Umdrehungen

1) Brewster, Poggend. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. 37, p. 319.

2) Vgl. Vogel, l. c. p. 37 u. G. u. H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse 1891 p. 288 ff.

3) Vogel l. c. p. 37. S. auch G. u. H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse. 1891. p. 288 u. ff.

gestattet. Die Vorrichtung wird im Ocular oder in einem besonderen Collimatorrohre angebracht<sup>1)</sup>.

Ebenso kann aus dem Collimatorrohr auch direct eine Scala auf das Spectrum projecirt werden.

Ein Uebelstand der beiden letztgenannten Methoden besteht darin, dass dieselben nicht eine absolut gültige Ortsbestimmung gestatten. Eine directe Vergleichung zwischen den mit verschiedenen Apparaten gefundenen Werthen ist nicht möglich, weil das Eintheilungsprincip der Scalen bei verschiedenen Apparaten ein verschiedenes ist. Eine allgemein gültige Werthbestimmung erhält man erst, wenn man den zu bestimmenden Ort des Spectrums direct durch die für denselben bekannte Wellenlänge bezeichnet. Für jede Farbe, somit für jeden Ort im Spectrum ist ja nur die Schwingungsdauer und die dieser entsprechende Wellenlänge massgebend.

Um nun eine beliebige Scala in Wellenlängen überzuführen, verfährt man folgendermassen: auf die Abscisse eines Coordinatensystems trägt man die Scalentheile, welche gleiche Abstände von einander haben, auf und markirt hier die genau nach der Scala bestimmten bekannteren Frauenhofer'schen Linien. Auf die Ordinate zeichnet man eine von unten nach oben zählende Scala der Wellenlängen in Millionteln eines Millimeters ( $\mu$ ) auf, wobei man meist sich ja nur des für gewöhnlich sichtbaren Spectrums, das sich von etwa 390 bis

1) C. Gä n g e, Lehrbuch der angewandten Optik in der Chemie Braunschweig 1886, p. 103.

760  $\mu$  erstreckt, zu bedienen braucht. Dieselben Frauenhofer'schen Linien werden an den ihnen entsprechenden Wellenlängenzahlen beigefügt. Errichtet man auf den an der Abscisse und Ordinate für die Frauenhofer'schen Linien bestimmten Punkten Senkrechte und verbindet ihre Durchschnittspunkte, so erhält man eine Curve. Errichtet man nun auf einem beliebigen Theilstrich der Abscisse eine Senkrechte, führt dieselbe bis zur Curve fort und zieht von diesem Durchschnittspunkte zu der Abscisse eine Parallele, bis letztere die Ordinate schneidet, so erhält man hier für den Theilstrich der Scala die entsprechende Wellenlänge <sup>1)</sup>.

Auf absolute Genauigkeit darf auch diese Methode keinen Anspruch erheben, immerhin genügt sie meist den Anforderungen der Praxis. Als ein bedeutender Fortschritt ist es anzusehen, dass in neuerer Zeit, namentlich aus der Werkstätte von C. Zeiss in Jena, Instrumente hervorgegangen sind, bei denen eine genau gearbeitete Wellenlängenscala auf das Spectrum projicirt wird. Hierdurch ist eine directe Vergleichung von an verschiedenen Apparaten ausgeführten Untersuchungen ermöglicht worden.

Ausser der Lage — und Grenzbestimmung kommt für die Absorptionsspectralanalyse auch die Intensität der Absorption und deren Messung

1) Abbildungen solcher Curven s. Vogel, l. c. p. 82; Gänge, l. c. p. 102; Oscar Brasche, Ueber Verwendbarkeit der Spectroscopie zur Unterscheidung der Farbenreactionen der Gifte im Interesse der forensischen Chemie. Inaug. Diss. Dorpat 1891. Taf. I.

in Betracht. In exacter Weise ist letztere durch die von K. Vierordt eingeführte quantitative Spectralanalyse ermöglicht worden <sup>1)</sup>. In der qualitativen Spectralanalyse wird die Intensität der Absorption lediglich durch subjective Schätzung beim Vergleich mit dem gewöhnlichen Spectrum bezeichnet. Man hat versucht, den Grad der Verdunkelung im Spectrum durch willkürlich gewählte Ziffern oder durch Striche und Punkte auszudrücken, doch liegt es auf der Hand, dass derartige Bestimmungen recht ungenau sind.

Zur leichteren Orientirung kann man die Absorptionsspectra graphisch darstellen. Eine Zeichnung derselben, wie man sie in der Natur sieht, ist umständlich und kann zu manchen Fehlern führen. Besser ist die Darstellung durch Curven. So markirt Vogel auf der Grundlinie des gezeichneten Spectrums die Breite des Absorptionsstreifens, durch mehr oder weniger steiles Ansteigen einer curvenförmigen Linie die scharfe oder abgeschattirte Begrenzung, durch die Höhe der Curve die Intensität der Absorption. Zahlenmässig festgestellt kann nur die Breite des Streifens werden, das Uebrige ist durch subjective Schätzung gewonnen und daher ungenau. Immerhin geben derartige Curven einigermaßen ein Bild der gefundenen Verhältnisse.

Auch die Photographie ist zur Darstellung der Absorptionsspectra herangezogen worden und

1) Vgl. G. u. H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse. Hamb. u. Leipz. 1891.

hat namentlich für die unserem Auge unsichtbaren Theile des Spectrums wichtige Resultate ergeben.

In der Praxis hat die Absorptionsspectralanalyse eine weittragende Bedeutung erlangt. Auch für die gerichtliche Chemie ist sie verwerthet worden, und musste es hier von besonderem Interesse sein, die Farbenreactionen, welche bei der Ermittlung organischer Gifte eine so bedeutende Rolle spielen, einer spectroscopischen Prüfung zu unterziehen, um so die Färbung, welche bei der Beurtheilung durch das blosse Auge zu mancherlei Misseutungen Anlass geben kann, genauer zu präcisiren.

Besonders werthvoll versprochen diese Untersuchungen zu werden, seitdem Haerlin<sup>1)</sup> eine Vergleichung einiger ihrer Färbung nach ähnlicher Farbstoffe zum Zweck ihrer Charakterisirung vorgenommen hatte und dabei zu dem Resultat kam, dass Farbstoffe, welche in ihrer Mischfarbe in gewissen Concentrationen im weissen Lichte nicht wohl zu unterscheiden sind, eine total verschiedene Einwirkung auf einzelne Theile des Spectrums haben können.

Die ersten spectroscopischen Untersuchungen über Farbenreactionen von Giften wurden 1862 von Valentin<sup>2)</sup> veröffentlicht. Valentin untersuchte eine Anzahl von Giften, hauptsächlich

1) J. Haerlin, Ueber das Verhalten einiger Farbstoffe im Sonnenspectrum. Poggendorfs Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. 118. 1863. p. 70—78.

2) G. Valentin, Gebrauch des Spectroscopes. 1862. p. 106—110.

Alkaloiden, spectroscopisch bei einer Dicke der Flüssigkeitsschicht von 1—1½ cm. und einer bestimmten Concentration, die jedoch nicht angegeben wird. Absorptionsbänder beschreibt er nicht, sondern beschränkt sich darauf, den sichtbaren Spectraltheil mit Bezugnahme auf die Frauenhofer'schen Linien anzugeben. Als Reagentien hat er nur conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Spuren von conc. HNO<sub>3</sub> und conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Braunstein verwendet.

1876 wies P o e h l<sup>1)</sup> darauf hin, dass die Concentration der Lösung variirt werden müsse, um einen charakteristischen Verlauf der Absorptionserscheinungen zu erhalten. Von wesentlichem Einfluss auf seine Untersuchungen war der Satz von M e l d e<sup>2)</sup>: „Geht man von einer bestimmten Dicke einer Flüssigkeitsschicht und einer bestimmten Verdünnung aus, so ist es mit Rücksicht auf den Verlauf der Absorptionserscheinungen ganz einerlei, ob man in einem bestimmten Verhältnis die Verdünnung vergrößert, oder in demselben Verhältnis bei unveränderter Concentration die Dicke der Schicht verringert“. Zur Grenzbestimmung der Absorptionen wählte P o e h l dieselbe Methode, deren sich schon V a l e n t i n bedient hatte (Methode von Brewster). Zugleich gab er graphische Darstellungen der gefundenen Absorptionserscheinungen und empfahl hierfür, die

1) A. P o e h l, Die Anwendung optischer Hülfsmittel bei der gerichtlich-chemischen Ermittlung von Pflanzengiften. Inaug. Diss. Dorpat 1876 und Pharmaceut. Ztschr. f. Russl. XV, Nr. 12—14. 1876.

2) F. M e l d e, Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. Band 126. 1865. p. 285.

Abstände der wichtigsten Fraunhofer'schen Linien auf der Abscisse und die Concentration der farbigen Lösungen auf der Ordinate zu verzeichnen. Durch Verbindung der Grenzen, welche die Absorptionsflächen bei den einzelnen Concentrationen zeigen, durch Linien erhält man Curven von bestimmter Gestalt, welche die Grenzen der Absorptionsfläche bei jeder beliebigen Concentration annähernd erkennen lassen. P o e h l verwandte bei seinen Untersuchungen prismatische Gefässe und beschrieb das spectroscopische Verhalten von 11 Stoffen.

A r t h u r M e y e r<sup>1)</sup> verglich 1878 die einander ähnlichen Farbenreactionen, welche er durch Behandeln von Veratrin, Brucin, Santonin, Strychnin und Morphin mit conc. HCl, conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit etwas HNO<sub>3</sub>, sowie conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit chromsaurem Kali erhielt. Die Reactionen wurden mit der grössten Menge Substanz und der geringsten Quantität Reagens hervorgerufen und die Lösungen dann zur Erzeugung der verschiedenen Concentrationen mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdünnt. Einige Curven veranschaulichen die Resultate, die zum Theil charakteristische Unterschiede zwischen genannten Stoffen ergaben.

F r a u d e<sup>2)</sup> fand 1879 auf spectralanalytischem Wege Unterscheidungsmerkmale zwischen den

1) A. Meyer, Absorptionsspectra der Lösungen von Brucin Morphin, Strychnin, Veratrin und Santonin in concentrirten Säuren. Arch. d. Pharmac. 1878. p. 413—416.

2) G. Fraude, Berichte d. deutsch. chem. Ges. Bd. 12. 1879. pag. 1558 u. ff.

Lösungen von Aspidospermin, Brucin und Strychnin in wässriger Ueberchlorsäure.

1882 veröffentlichte H o c k<sup>1)</sup> seine spectroscopischen Untersuchungen der wichtigeren Alkaloide und einiger anderer Stoffe. 0,01 grm. Substanz wurde in einem Porzellanschälchen mit 1,0 grm. Reagens übergossen und die erhaltene Lösung in Fläschchen von rechteckigem Querschnitt, 0,5 cm. dick und 3 cm. hoch gefüllt. Erwies sich die Lösung als zu concentrirt, um Absorptionsstreifen zu zeigen, so wurde mit dem betreffenden Reagens verdünnt, bis eventuell die Streifen erschienen. Insbesondere berücksichtigte er dabei als Reagentien H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, Erdmann's und Froehde's Reagens. Die Bezeichnung geschieht nach der Methode von Brewster.

Eine Förderung erfuhr die Spectroscopie der Farbenreactionen der Gifte, als Oskar Brasche<sup>2)</sup> im Jahre 1891 seine auf Anregung von Prof. Dragendorff ausgeführten diesbezüglichen Untersuchungen veröffentlichte.

Den bisher erwähnten Methoden haftet nach Brasche eine Reihe von Mängeln an. Der Gebrauch eines gewöhnlichen Spectroscopes ist für den Praktiker zu zeitraubend, auch hält eine charakteristische Färbung oft so kurze Zeit an, dass, wenn die Flüssigkeit in das zur Untersuchung

1) K. Hock, Werth des Spectroscopes bei Ausmittlung organ. Gifte. Dissert. Bern 1882. S. auch Vogel, l. c. p. 451—459.

2) O. Brasche, Ueber Verwendbarkeit der Spectroscopie zur Unterscheidung der Farbenreactionen der Gifte im Interesse der forensischen Chemie. Inaug. Diss. Dorpat 1891.

bestimmte Gefäss eingefüllt ist, die Färbung bereits vergangen oder einer anderen gewichen ist. Oft ist die Menge des zur Untersuchung bestimmten ausgeschüttelten Giftes so gering, dass nicht die nöthige Flüssigkeitsmenge beschafft werden kann, um das Gefäss bei genügender Concentration zu füllen. Schliesslich sind behufs qualitativer Analyse, wie sie die gerichtliche Chemie meist verlangt, die weitläufigen und zeitraubenden quantitativen Bestimmungen bei verschiedenen Concentrationsgraden eigentlich werthlos, oft auch — wiederum wegen der eventuell geringen Menge der zu untersuchenden Substanz — unmöglich.

Schon G ä n g e <sup>1)</sup> hatte einige dieser Uebelstände beseitigt. So bedeutete es einen wesentlichen Fortschritt, dass er bei seinen Untersuchungen sich eines Micro-Spectroscopes bediente. An Stelle des gewöhnlichen Oculars eines Microscopes wird in die Hülse des Stativs ein Spectralocular eingesetzt und mittels einer Klemmschraube fixirt. Das von dem am Stativ angebrachten Spiegel reflectirte Licht gelangt durch eine Linse auf den Spectralspalt, der durch eine Schraube beliebig erweitert oder verengert werden kann. Von hier nimmt das Licht seinen Weg durch eine zweite Linse, wodurch die Lichtstrahlen eine parallele Richtung erlangen. Durch das im Apparat angebrachte dreifache Prisma

1) C. Gänge, l. c. p. 338 und 443—446.

werden dieselben so gebrochen, dass sie in derselben Richtung wieder austreten, wie sie in dasselbe eintraten. Ausserdem befindet sich am Spectralocular eine Vorrichtung, um mittels eines Hebels ein Vergleichungsprisma vor die eine Spalthälfte zu führen und somit ein Vergleichungsspectrum zu erzeugen, ferner ein Apparat zur Bestimmung des Orts im Spectrum. Das Objectiv fällt bei Untersuchungen an ausgedehnteren Objecten natürlich fort <sup>1)</sup>.

Gänge führte die Farbenreactionen auf hohl ausgeschliffenen Objectträgern aus und beobachtete durch das Microspectroscop die auftretenden Absorptionserscheinungen. Erwiesen sich die Färbungen nicht genügend stark, um die Absorptionsstreifen deutlich zu zeigen, so verwandte er dickere Schichten in Uhrgläsern, die wie Objectträger auf den Objecttisch gestellt wurden.

Die auf diese Weise gefundenen Resultate stellt Gänge in einer Tabelle zusammen, welche sowohl die dunkelste Stelle des Absorptionsstreifens, das Dunkelheitsmaximum, als auch die Grenzen derselben direct in Wellenlängen angiebt. Dabei legt er auf die Concentration der Flüssigkeit und in Folge dessen auch auf die Breite der Absorptionsstreifen fast gar kein Gewicht. Er sagt darüber <sup>2)</sup> folgendes: „Die dunkelste Stelle eines Absorptionsstreifens, meist die Mitte desselben,

1) H. E. Roscoe, die Spectralanalyse. 3. Aufl. Braunschweig 1890. p. 180.

2) l. c. pag. 428.

behält bei jeder Dicke oder Concentration des absorbirenden Mediums unverändert ihre Lage im Spectrum. Diese Stelle ist daher für die Lage eines Bandes wichtiger, als die seitlichen Grenzen,“ und weiter: „Es giebt keine normale Breite für Absorptionsbänder, indem dieselben mit der Dicke oder der Concentration der absorbirenden Schicht ab- und zunimmt. Wenn daher in Nachfolgendem die Grenzen der Ausdehnung jedes Bandes in Wellenlängen angegeben sind, so bezieht sich dieses auf eine bestimmte, einer genügenden Durchleuchtung des Prüfungsobjectes angepassten Dicke oder Concentration des letzteren, welche meist leicht hergestellt werden können.“ Angaben über die Concentration fehlen in der Tabelle.

Die Methode von Brasche war speciell darauf berechnet, den Bedürfnissen des Praktikers Rechnung zu tragen.

Brasche war es darum zu thun, „eine Methode auszuarbeiten, nach der man in bequemer und leichter Weise die Rückstände, die man bei der Ausscheidung der organischen Gifte bei gerichtl.-chem. Analysen auf Uhrgläschen etc. erhält, direct unter dem Spectroscop prüfen kann“<sup>1)</sup>. Er bediente sich zu diesem Zweck eines Microspectrosopes, das nach dem Muster von Sorby und Browning von Seibert und Krafft construirt und mit einer Messvorrichtung versehen war.

1) l. c. pag. 11.

„Durch ein auf das Ocular aufsetzbares Querrohr wird ein kleines helles Dreieck auf das Spectrum projicirt, und durch Drehen einer Messtrommel kann dieses Dreieck genau auf einen bestimmten Punct eingestellt werden und aussen an der Scala bis auf 2 bis 3 Decimalstellen abgelesen werden“ (p. 12—13). Die Scala war eine willkürliche, weshalb Brasche nach der bereits angegebenen Methode die Scalentheile in Wellenlängen ( $\mu$  = Milliontel Millimeter) umsetzte.

Die Farbenreactionen wurden auf Uhrschälchen angestellt und auf diesen direct beobachtet. Sein besonderes Augenmerk richtete Brasche nicht nur darauf, das Verhalten der Gifte gegen gewisse allgemein gebräuchliche Reagentien zu prüfen, sondern unter den bekannten Farbenreactionen der einzelnen Gifte diejenigen herauszufinden, welche das charakteristischste Spectrum liefern.

Als charakteristische Spectra bezeichnet er im Allgemeinen solche, bei denen deutlich erkennbare Bänder auftreten. Während jedoch für Gänge noch die Lage des Dunkelheitsmaximum im Streifen als charakteristisch galt und von ihm zur Bezeichnung des Orts im Spectrum benutzt wurde, führt Brasche aus, er habe nicht den Eindruck gewinnen können, als verengere sich ein Absorptionsstreifen stets bis auf eine einzige Linie, das Dunkelheitsmaximum. Dagegen schien ihm gerade die Breite eines Absorptionsstreifens oft charakteristisch zu sein, zumal da die Absorptionsstreifen gewöhnlich von vornherein in einer gewissen

Breite auftreten. Daher benutzt er die Breite eines solchen als charakteristisches Merkmal für ein Absorptionsspectrum und versucht einen charakteristischen Moment für das letztere durch Verdicken oder Verdünnen der zu untersuchenden Schicht, resp. durch Vermehrung oder Verminderung der Concentration derselben, jedoch ohne dass eine bestimmte Angabe des Concentrationsgrades nöthig wäre, zu gewinnen. Als solchen charakteristischen Moment bezeichnet er denjenigen, „bei welchem das Absorptionsband, bei dem allmählichen Verdünnen der Flüssigkeitsschicht, gerade noch deutlich sichtbar bleibt, so dass schon bei der nächsten Verdünnung das Band kaum mehr erkennbar ist, resp. den Moment, bei welchem bei zunehmender Concentration der Lösung das Band eben sichtbar wird“<sup>1)</sup>.

Hiermit war ein Verfahren geschaffen, das die bisher geübten Methoden an Einfachheit übertraf. Bewirkte die auf dem Uhrschildchen bereitete Lösung von vornherein einen Absorptionsstreifen im Spectrum, so wurde so lange durch tropfenweises Abgiessen der Flüssigkeit oder Hinzufügen des Reagens verdünnt, bis der Streifen gerade im Verschwinden war. Trat anfangs keine Absorption auf, so wurde die Concentration verstärkt, bis sich eventuell ein Streifen zeigte.

B r a s c h e untersuchte nach dieser Methode eine grössere Anzahl von Alcaloiden und N-freien

1) l. c. p. 14.

Stoffen, die für die gerichtliche Chemie von Bedeutung sind, indem er sich als Leitfaden bei der Auswahl derselben, sowie zur Ausführung der Farbenreactionen des Dragendorff'schen Handbuches<sup>1)</sup> bediente. Seiner Arbeit sind Curven tafeln beigelegt, die nach der schon erwähnten Methode von Vogel gezeichnet worden sind. Eine Wiedergabe derselben findet sich in Kobert's Lehrbuch der Intoxicationen<sup>2)</sup>.

Als ich mich an Herrn Professor Dragendorff mit der Bitte um ein Thema zu einer Dissertation wandte, schlug er mir vor, die besprochenen Untersuchungen von Brasche fortzuführen. Eine Anzahl von Stoffen hatte bei den Untersuchungen von Brasche unberücksichtigt bleiben müssen, für manche bereits untersuchte Substanzen waren seit dem Erscheinen der Arbeit neue Farbenreactionen veröffentlicht worden, bei anderen hatte es sich herausgestellt, dass die bisher für einheitliche chemische Individuen gehaltenen Stoffe eigentlich aus mehreren bestanden, deren Isolirung gelungen war. Schliesslich forderte auch eine Reihe bisher nicht bekannter, in die Medicin eingeführter Stoffe, die dem Gerichtschemiker Anlass zur Untersuchung geben könnten, zur Prüfung auf. Ein vielfach verwerthetes Material ergaben mir die gerichtlich-chemischen Untersuchungen, die zur selben Zeit von W. Unverhau,

1) G. Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften. 3. Aufl. Göttingen, 1888.

2) R. Kobert, Lehrbuch der Intoxicationen. Stuttgart, 1893. pag. 102—103.

H. Grünberg und M. Leuzinger ebenfalls auf Anregung von Professor Dragendorff ausgeführt wurden.

Ich habe mich bei meinen Untersuchungen der Methode, die Brasche eingeführt hat, bedient, und kann es durchaus bestätigen, dass dieselbe für die Praxis gut verwertbare Resultate giebt. Nur möchte ich, was die Auffindung des charakteristischen Streifens betrifft, die Definition von Brasche etwas modificiren. Man kann nämlich oft beobachten, dass ein bei concentrirter Lösung auftretender Absorptionsstreifen bei der allmählichen Verringerung der Dicke der Schicht resp. der Concentration der Lösung sich anfangs verschmälert, dann aber eine Zeit lang in derselben Breite bestehen bleibt, während bei weiterem Verdünnen nur die Intensität der Absorption abnimmt. Schliesslich ist der Streifen nicht mehr deutlich wahrnehmbar, ohne dass sich die Breite desselben wesentlich geändert hätte. Es ist in solchen Fällen unnöthig bis zum Verschwinden des Streifens zu verdünnen. Analog ist das Verhalten bei Anwendung einer schwachen Lösung und Verstärkung der Concentration oder Dicke der Schicht. Als charakteristischer Absorptionsstreifen würde demnach in solchen Fällen derjenige zu bezeichnen sein, welcher bei abnehmender Concentration oder Dicke der Schicht sich nicht mehr verschmälert, resp. bei zunehmender Concentration resp. Dicke der Schicht eben sich zu verbreitern beginnt. Man hat bei

diesem Verfahren den Vortheil, dass die Intensität des als charakteristisch bezeichneten Absorptionsstreifens eine ziemlich bedeutende sein kann.

Anfangs benutzte ich bei meinen Untersuchungen nur das von Brasche bereits verwandte Microspectroscop von Seibert und Krafft. Später wurde mir durch Herrn Prof. Dragendorff noch ein zweites Microspectroscop, das von C. Zeiss in Jena bezogen wurde, zur Verfügung gestellt. Nach Vergleichung beider Apparate muss ich dem letztgenannten den Vorzug geben. Im Princip ist derselbe ebenso wie der erstgenannte gebaut<sup>1)</sup>, doch besitzt er eine auf das Spectrum projecirbare Wellenlängenscala, die die Ortsbestimmung im Spectrum wesentlich leichter und sicherer macht. Die Theilung der Scala geht bis zu den Einheiten der zweiten Decimalstelle, die dritte kann durch Schätzung bestimmt werden. Die Angabe der Wellenlängen erfolgt in Tausendsteln eines Millimeters, und habe ich bei meinen Untersuchungen, auch wenn die Wellenlängen nicht direct abgelesen, sondern bei Benutzung des Seibert-Krafft'schen Apparates erst durch Umrechnung gefunden worden waren, ebenfalls diese Bezeichnung gewählt, während Brasche seine Angaben in Millionteln eines Millimeters macht.  $575 \mu$  bei Brasche würde bei meinen Untersuchungen also 0,575 lauten. Die dritte Decimalstelle habe ich bei den mit dem

1) Eine genauere Beschreibung mit Abbildung findet sich bei Vogel, l. c. p. 59—62.

Zeiss'schen Apparat ausgeführten Untersuchungen zu berücksichtigen meist für nicht erforderlich gefunden, nur die halbe Entfernung zwischen zwei Theilstrichen wurde durch eine 5 in der dritten Stelle ausgedrückt <sup>1)</sup>.

Ein weiterer Vorzug des Zeiss'schen Apparates gegenüber dem Seibert-Krafft'schen besteht in Folg: Der Tubus des letzteren Apparates kann vermittels einer Schraube in einer Hülse auf und nieder bewegt werden. Es wird durch diese Vorrichtung den verschiedenen Refraktionszuständen des Auges Rechnung getragen, und es muss jeder Beobachter, um die Absorptionsstreifen deutlich sehen und sicher messen zu können, den Tubus bei jeder Untersuchung in dieselbe bestimmte Höhe bringen. Leider bewirkt nun diese Verschiebung des Tubus in seiner Hülse zugleich eine Verschiebung des Messapparates, in vorliegendem Falle also des hellen Dreiecks, zum Spectrum, was sich am leichtesten an den Frauenhofer'schen Linien beobachten lässt. So bezeichnet Brasche die Lage der D-Linie im Spectrum mit 2,1, der E-Linie mit 3,5, während ich bei gar nicht aufgeschraubtem Tubus die D-Linie auf 2,5, die E-Linie auf 3,9 fand. Die Differenz beträgt somit in diesem Falle 4 Theilstriche, die Lage der Absorptionsstreifen erfährt eine recht bedeutende Verschiebung, eine directe Vergleichung der von

1) Wo die dritte Stelle genauer angegeben ist, sind die Untersuchungen mit dem Seibert-Krafft'schen Apparat ausgeführt und die Wellenlängenzahlen durch Rechnung gefunden.

verschiedenen Beobachtern an demselben Apparat gefundenen Zahlen ist nicht möglich. Allerdings lässt sich ja leicht, wenn von einem jeden Untersucher die Lage der Frauenhofer'schen Linien in der Scala angegeben wird, die Differenz bestimmen. Andererseits erhält man durch Umrechnung der Scalentheile in Wellenlängen ja absolut gültige Zahlen, wenn nur jeder Beobachter sich eine seiner Einstellung entsprechende Scala construirt resp. seine Beobachtungen unter Berücksichtigung der Differenz auf die von einem früheren Untersucher gefundenen Zahlen reducirt und dann die alte Scala benutzt. Immerhin ist hier sehr leicht die Möglichkeit von Beobachtungsfehlern gegeben, da eine Messvorrichtung zu genauer Angabe der Tubushöhe nicht besteht und Versehen sich wol sehr leicht einstellen können. Findet man daher bei mit einem derartigen Apparat angestellten Untersuchungen die Breite des Absorptionsbandes übereinstimmend mit der Angabe anderer Autoren, die Lage des Streifens jedoch nach dem violetten oder rothen Ende hin in nicht allzu grosser Ausdehnung verschoben, so spricht letzterer Umstand nicht dagegen, dass es sich um denselben Stoff handele. Ein Controllversuch mit der als wahrscheinlich vorausgesetzten Substanz würde jeden Zweifel heben.

Bei den neuesten Zeiss'schen Apparaten ist dieser Fehler nur in ganz geringem Grade vorhanden. Es findet sich an demselben ein Ocular, das zur genauen Einstellung des Spectrums und der Scala, so dass die Frauenhofer'schen

Linien gleichzeitig mit der Scala deutlich erscheinen, verschiebbar ist. Doch wird hierdurch nur eine minimale seitliche Verschiebung der Scala bewirkt. Allerdings treten beim Seibert-Krafft'schen Microspectroscop die Grenzen der Absorptionsbänder schärfer hervor, als beim Zeiss'schen. Doch sind die Spectralbilder bei letzterem immerhin von genügender Deutlichkeit.

Eine seitliche Verschiebung des Absorptionsstreifens kann auch durch Temperaturdifferenzen hervorgerufen werden. Genauere Untersuchungen darüber verdanken wir G. u. H. Kr ü s s <sup>1)</sup>, die bei Veränderung der Temperatur des Beobachtungsraumes eine Ab- und Zunahme des Brechungsvermögens der Prismen, verbunden mit den durch Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Veränderungen der sonstigen Theile eines Spectralapparates, zahlenmässig nachwies. Die Differenzen sind jedoch klein und dürften bei qualitativen praktischen Untersuchungen ohne Bedeutung sein. Deutlicher werden schon die Verschiebungen, wenn man Farblösungen von verschiedener Temperatur untersucht. Auch hier wiesen genannte Autoren die Differenzen zahlenmässig nach <sup>2)</sup>.

Es ergibt sich hieraus der Satz, dass die Lagestellungen der Absorptionsstreifen, die durch heisse Lösungen hervorgebracht werden, erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit zu geschehen haben,

1) l. c. p. 263—271.

2) l. c. pag. 271—280.

insofern nur die Streifen beim Erkalten nicht verschwinden.

Auch muss berücksichtigt werden, dass durch Erwärmen der gefärbten Flüssigkeit ausser einer Verschiebung des Streifens als Ganzes in seiner Lage, auch eine Verbreiterung desselben bei gleichbleibender Concentration und Dicke der Flüssigkeitsschicht eintreten kann.

Leider können genaue Grenzbestimmungen zuweilen überhaupt recht schwierig sein, weil die Absorptionsstreifen im Gegensatz zu den Emissionsstreifen nicht selten eine scharfe Abgrenzung vermissen lassen. Namentlich nach dem violetten Ende des Spectrums hin sind die Bänder oft verwaschen, weil das Spectrum in Folge der grösseren Brechbarkeit der Strahlen hier ausgedehnter erscheint. Doch lässt sich in der Mehrzahl der Fälle eine recht genaue Bestimmung sehr wohl durchführen.

Schliesslich möge noch hervorgehoben werden, dass für eine Anzahl von Stoffen bisher ein charakteristisches Spectrum nach der beschriebenen Methode sich nicht nachweisen liess. Es ist möglich, dass bei gesättigten Farblösungen doch noch charakteristische Streifen bei einer Dicke der Schicht auftreten, wie sie das Uhrschälchen nicht zulässt. In Bezug auf die Absorptionsstreifen des nicht sichtbaren Spectrums verweise ich auf B r a s c h e 's Arbeit <sup>1)</sup>.

1) l. c. pag. 18—20.

Der Werth der beschriebenen spectralanalytischen Methode im Dienste der gerichtlichen Chemie bleibt trotz der angeführten Mängel, die das Wesen der Sache nicht treffen, zu Recht bestehen. Die erwähnten Ungenauigkeiten lassen sich bei sorgfältiger Untersuchung auf ein geringes Mass reduciren. Nur muss man im Auge behalten, dass als charakteristische Spectralreaction nur eine solche bezeichnet werden kann, bei welcher deutliche, verhältnismässig scharfe Bänder auftreten. Endabsorptionen oder ein einzelnes breites und zugleich verwaschenes Band können für die Diagnose kaum verwerthet werden. Recht charakteristisch wird die Spectralreaction, wenn mehrere Bänder auftreten, schon weil hier die Entfernung beider Streifen von einander mit berücksichtigt werden kann, ferner weil auch die zeitliche Aufeinanderfolge der Bänder zu verwerthen ist. Besonders werthvoll für die Erkennung eines Stoffes aber ist es, wenn die mit demselben angestellte chemische Reaction Farbenübergänge zeigt und den verschiedenen Färbungen auch verschiedene Absorptionsbänder entsprechen.

Zur bequemeren Orientirung schicke ich meinen Untersuchungen eine kurze Beschreibung der häufiger angewandten zusammengesetzten Reagentien, sowie eine Bezeichnung der Grenzen der Farben im Spectrum in Wellenlängen voraus.

Froehde's Reagens enthält 0,01 grm. molybdänsaures Natron auf 1 ccm. conc.  $H_2SO_4$ .

Vanadinschwefelsäure ist eine Lösung von vanadinsaurem Ammon in conc.  $H_2SO_4$  1 : 200.

Selenschwefelsäure enthält nach Brandt 0,3 grm. selensaures Natron auf ein Gemisch von 8 ccm. Wasser und 6 ccm. reiner Schwefelsäure. Die Selenschwefelsäure nach Lafon enthält 1 Theil Ammoniumseleniat auf 36 Theile conc.  $H_2SO_4$ , ohne Zusatz von Wasser.

Titanschwefelsäure enthält Titansäure im Verhältnis des Froehde'schen Reagens.

Flückiger's Lösung wird erhalten, wenn man 0,01 grm. Kaliumbichromat in 5 ccm. Wasser auflöst und 15,0 grm.  $H_2SO_4$  von 1,84 sp. G. bei 15° C. hinzufügt.

Brociner's Reagens ist eine Auflösung von uransaurem Amon in  $H_2SO_4$ .

Erdmann's Mischung wird erhalten, wenn man 6 Tropfen  $HNO_3$  von 1,25 sp. G. in 100 ccm. Wasser löst und davon 10 Tropfen auf 20 grm.  $H_2SO_4$  nimmt.

Millon's Reagens wird erhalten, wenn man auf 1 ccm. Quecksilber 9 ccm. conc.  $HNO_3$  nimmt und die erhaltene Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Ausser salpetersaurem Quecksilberoxyd und -oydul enthält das Reagens freie salpetrige Säure.

Furfurolwasser wurde durch Schütteln von 2 Tropfen Furfurol auf 1 cc. Wasser und Filtriren nach Brasche (l. c. pag. 45) darge-

stellt. (Näheres über die Furfurolreaction vgl. Brasche, l. c. p. 44—47 und E. Nickel, die Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen. Berlin 1890, pag. 37—46).

Als Grenzen für die Farben im Spectrum giebt Gänge<sup>1)</sup> an:

Roth . . . . .	0,800—0,645.
Orange . . . . .	0,645—0,585.
Gelb . . . . .	0,585—0,535.
Grün . . . . .	0,535—0,491.
Blau . . . . .	0,491—0,455.
Indigo . . . . .	0,455—0,424.
Violett . . . . .	0,424—0,400.

1) l. c. p. 428.

## Alkaloide.

### Aspidosamin.

Präparat von Merck-Darmstadt.

In conc.  $H_2SO_4$  wird nach Hesse<sup>1)</sup> Aspidosamin mit bläulicher Farbe gelöst. Verwendet man molybdänsäurehaltige  $H_2SO_4$ , am besten in Form des Froehde'schen Reagens, so erhält man eine blaue Färbung. Erst eine sehr concentrirte Lösung, so dass die Farbe tief dunkelblau erscheint, zeigt im gleichmässig beschatteten Spectrum ein Absorptionsband im Gelborange von 0,55—0,59.

Fügt man zur schwefelsauren Lösung einen Tropfen Furfurolwasser, so wird dieselbe himbeerroth gefärbt und zeigt einen scharfen Absorptionsstreifen im Blau von 0,47—0,50. Allmählig wird die Färbung dunkler, etwa kirschroth, zugleich wird zu beiden Seiten dieses Streifens Licht absorbirt, so dass nach einiger Zeit ein Band von 0,45—0,57 besteht. Auffallend ist es, dass man, wenn man die Lösung längere Zeit hat

1) O. Hesse, Studien über argentinische Quebrachodrogen. Liebig's Annal. d. Chem. Bd. 211. 1882 pag. 249—282.

stehen lassen, trotzdem dass die Farbe kirschroth geblieben ist, nur den zu Anfang erwähnten Streifen von 0,47—0,50 wieder findet.

Die von Hesse erwähnte Dunkelblaufärbung durch conc.  $H_2SO_4$  mit Kaliumbichromat, sowie die fuchsinrothe Färbung durch Ueberchlorsäure beim Kochen ergaben keine charakteristischen spectroscopischen Resultate.

### Hydrastin.

Präparat von Merck-Darmstadt.

Das Hydrastin ist bereits von Brasche<sup>1)</sup> einer spectroscopischen Prüfung unterzogen worden. Löst man dasselbe in conc.  $H_2SO_4$  und fügt einen Tropfen Vanadinschwefelsäure, am besten das Bihydrat derselben, hinzu, so erhält man eine orangerothe bis rothe Flüssigkeit. Die Flückiger'sche Lösung giebt eine carminrothe Färbung. In beiden Fällen trat ein verwaschenes breites Band im Grün und Blau von 0,478—0,528 auf, ähnlich wie beim Berberin.

Neuerdings hat nun das Hydrastin, ebenso wie die übrigen Alkaloide der Hydrastis canadensis, mehreren Forschern, namentlich M. Freund<sup>2)</sup>, E. Schmidt und seinen Schülern<sup>3)</sup> D. Vitali<sup>4)</sup>

1) l. c. pag. 35.

2) Berichte d. dtsh. chem. Ges. Bd. 22, pag. 456, 1156, 2329. Berichte d. pharm. Ges. z. Berl. Bd. 1. 1891. pag. 316. — Pharm. Zeitung. Bd. 37. 1892. p. 269. — Liebig's Anal. d. Chem. Bd. 271, p. 311.

3) Arch. d. Pharm. Bd. 24, 1886. p. 974. Bd. 26, 1888 p. 326. Bd. 28, 1890, p. 49 u. 217. Bd. 31. 1893, p. 541.

4) L'Orosi 1891, p. 405. Refer. Pharm. Jahresber. 1892, p. 802.

und K. v. Bunge<sup>1)</sup> Anlass zu Untersuchungen gegeben, die u. A. eine Reihe neuer Farbenreactionen zu Tage gefördert haben. Eine Zusammenstellung derselben findet sich in der Dissertation von Bunge<sup>2)</sup>, wo auch die einschlägige Litteratur für alle Hydrastisalkaloide ausführlich angegeben ist. Uebergießt man nach Vitali ein wenig Hydrastin mit conc.  $H_2SO_4$  und fügt einen kleinen Salpeterkrystall hinzu, so entsteht eine braungelb gefärbte Flüssigkeit. Das Spectrum ist vom violetten Ende her bis etwa 0,50 absorbirt. Setzt man jetzt einige Tropfen Zinnchlorür hinzu, so wird die Lösung rothviolett und etwas trübe. Beim Stehen bildet sich an der Oberfläche ein Häutchen, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit klar genug erscheint, um im etwas verdunkelten Spectrum einen Streifen erkennen zu lassen, der bei möglichst schwacher Concentration sich im Gelbgrün von 0,558—0,578 erstreckt, bei stärkeren Concentrationsgraden eine Ausdehnung von 0,546—0,608 erreichen kann.

Behandelt man nach Vitali einen Hydrastinkrystall mit conc.  $HNO_3$ , so entsteht Gelbfärbung. Dampft man auf dem Wasserbade ab, lässt den Rückstand erkalten und fügt zu diesem alkoholische Kalilauge hinzu, so tritt Braunfärbung auf. Bisher lässt sich ein Absorptionsband nicht

1) Ein Beitrag zur Kenntniss des Hydrastis canadensis und ihrer Alkaloide. Inaug.-Diss. Dorpat 1893.

2) l. c. p. 20—21; p. 24. Es ist nicht das Hydrastinin, sondern das Hydrastin, das die Vitali'schen Farbenreactionen giebt. Vgl. die Referate.

nachweisen. Dunstet man jetzt den Alkohol ab, so hinterbleibt eine grünbraune Masse, die mit conc.  $H_2SO_4$  eine violette Färbung giebt, welche bald in Dunkelgrün übergeht. Im Spectrum zeigt sich ein Band im Orange von 0,544—0,630.

Froehde's Reagens löst das Hydrastin in geringerer Menge blassgrün, ohne dass eine Absorption bemerkbar wird. Erst bei stärkerer Concentration, so dass die Lösung olivgrün bis grünbraun gefärbt erscheint, zeigt sich ein Band im Blau von 0,451—0,484.

Löst man das Hydrastin in conc.  $H_2SO_4$  und setzt eine Spur Mangansuperoxyd hinzu, so tritt eine orange-gelbe Färbung auf, welche in Kirschroth und schliesslich in Carminroth übergeht. Spectroscopisch ist keine dieser Färbungen charakterisirt, ebenso wenig wie die Farbenreactionen, die man mit conc.  $HNO_3$ , Erdmann's Reagens, Selenschwefelsäure,  $H_2SO_4$  mit Jodsäure, Titansäure enthaltender  $H_2SO_4$  (rothbraune Färbung) erhält.

#### Hydrastinin <sup>1)</sup>.

Präparat von Merck-Darmstadt.

Das Hydrastinin, ein Oxydationsproduct des Hydrastins, erst 1886 entdeckt, weist gegenüber dem Hydrastin keine einzige charakteristische Spectralreaction auf.

Die olivgrüne Färbung durch Froehde's Reagens ergibt dasselbe Band von 0,451 bis

1) K. v. Bunge, l. c. p. 109—110.

0,484, das auch beim Hydrastin auftritt. Weitere Versuche wurden angestellt mit conc.  $H_2SO_4$  mit Zusatz eines Körnchens Salpeter, conc.  $HNO_3$ , Selenschwefelsäure, titansäurehaltiger  $H_2SO_4$ , Vanadinschwefelsäure, Eisenchlorid und Ferricyanalkalium. Alle diese Farbenreactionen ergaben eine am violetten Ende beginnende, mit zunehmender Concentration weiter zum rothen Ende fortschreitende einseitige Absorption ohne charakteristische Bänder.

#### Canadin <sup>1)</sup>.

Präparat von Merck-Darmstadt.

Bei dem ziemlich negativen Charakter der Farbenreactionen des Canadins <sup>2)</sup> dürfte es von Interesse sein, dass wenigstens eine derselben, die Reaction mit Vanadinschwefelsäure, ein ziemlich charakteristisches Absorptionsspectrum liefert. Das Canadin löst sich in dem Bihydrat der Vanadinschwefelsäure mit hellgrüner Farbe, das Spectrum zeigt eine einseitige Absorption von dem violetten Ende an bis 0,464. Rasch wird die Lösung olivgrün, zu gleicher Zeit beginnen im bisher absorbirten Spectraltheile sich Lichtstrahlen Bahn zu brechen derart, dass jetzt zwei Streifen nahe bei einander sichtbar werden, der eine im Indigo von 0,428 bis 0,439, der andere im Blau von 0,448—0,464. Man wendet am besten eine

1) K. v. Bunge, l. c. p. 26.

2) E. Schmidt, Ueber das Canadin. Arch. d. Pharm. Bd. 232 1894, p. 136—154.

möglichst dünne Flüssigkeitsschicht an <sup>1)</sup>. Sehr bald wird die Flüssigkeit schwarzbraun, die Streifen verschwinden, es bleibt nur eine leichte Verdunkelung des Violett und Blau zurück, welche sich allmählig verstärkt und weiter zum rothen Ende fortschreitet, während die Färbung in Rothbraun übergeht.

Spectroscopisch unbrauchbar ist die sonst sehr empfindliche Reaction mit Eisenchlorid und Ferricyankalium, ebenso verhält es sich bei den Reactionen mit conc.  $H_2SO_4$ , conc.  $HNO_3$ , rauchender  $HNO_3$ , Froehde's Reagens, Selenschwefelsäure und Wenzel's Reagens (1 Th. Kaliumpermanganat auf 200 Th.  $H_2SO_4$ ).

In Betreff des Berberins ist auf die Untersuchungen von Brasche zu verweisen <sup>2)</sup>.

### Eseridin <sup>3)</sup>.

Präparat von Merck-Darmstadt.

Wird eine geringe Menge Eseridin in überschüssigem Ammoniak gelöst und dann auf

1) Anm. Die Vanadinschwefelsäure weist, namentlich wenn sie nicht frisch präparirt ist, an sich eine Absorption vom violetten Ende des Spectrums her auf. Will man Absorptionsstreifen in diesem Gebiete bei einer mit der Vanadinschwefelsäure angestellten Reaction beobachten, so muss die Menge derselben eine möglichst geringe sein. Man erreicht dies am besten dadurch, dass man die zu untersuchende Substanz erst in conc.  $H_2SO_4$  löst und dann Vanadinschwefelsäure tropfenweise hinzufügt, wodurch die Färbung meist sehr bald intensiv genug wird, oder auch, wie im vorliegenden Fall, indem man eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht anwendet, falls eine im Verhältnis zur Substanz grössere Menge des Reagens nöthig ist.

2) l. c. p. 33.

3) Dietrich Schweder, Ueber Eserin und Eseridin. Inaug.-Diss. Dorpat 1889, p. 39—41.

dem Wasserbade verdunstet, so erhält man einen grün gefärbten Rückstand (ist zu wenig Ammoniak genommen, so wird der Rückstand röthlichbraun), dessen alkoholische Lösung ausser einer Absorption des Violett und Blau bis 0,50 ein sehr deutliches Band im Orange von 0,60—0,63 aufweist. Mit verdünnter Säure versetzt, wird die grüne Lösung röthlich violett, das Absorptionsband bleibt dasselbe.

Löst man Eseridin in Essigsäure und fügt zu dieser Lösung eine geringe Menge von Tannin und etwas Bromwasser hinzu, so erhält man eine grüne bis blaugrüne Färbung. Ausser einer Verdunkelung des Violett tritt ein Band im Orange von 0,61—0,68 auf. Die blassrosa Färbungen, die man erhält, wenn Eseridin mit Alkalien behandelt wird, ergaben microspectroscopisch keine deutlichen Absorptionen. Intensivere Färbungen erhält man, wenn man die betr. Lösungen erwärmt. Baryhydrat färbt schön orange, Natronlauge hellgrün, conc. Kalilauge (1 : 2) schon in der Kälte orange. Charakteristische Absorptionserscheinungen treten jedoch auch hier nicht auf <sup>1)</sup>.

1) Anm. M. A. J. Ferreira da Silva giebt für Eserin (vgl. O. Brasche, l. c. p. 53) neuerdings folg. Reaction an: eine etwa sandkorn-grosse Menge Eserin wird mit 1—2 Tropfen rauchender  $HNO_3$  auf dem Wasserbade bis zum Trocknen abgedampft. 1—2 Minuten nach dem völligen Verdampfen wird der anfangs dunkelgelbe Rückstand grün. Die wässrige Lösung desselben zeigt 2 Absorptionsstreifen: im Roth von 670—688 und im Blauviolett von 400—418. Ausserdem bemerkt man noch einen schwachen Streifen im Orange (Comtes Rendus CXI, p. 348, ref. Apothek.-Zeitung 1894, Nr. 32, p. 302).

### Cytisin.

Präparat: Cytisinum nitricum von Merck-Darmstadt.

Die bisher bekannt gewordenen Farbenreactionen des Cytisins sind nicht sehr charakteristisch. Auch die von J. van de Moer angegebene Identitätsreaction für Cytisin<sup>1)</sup> ist nach Partheil als nicht sehr scharf zu bezeichnen<sup>2)</sup>. Dieselbe ist folgendermassen angegeben: Uebergiesst man ein wenig Substanz mit einer Eisensalzlösung, am besten Ferriammoniumsulfat, so erhält man eine orange bis roth gefärbte Lösung. Dieselbe weist nur eine Absorption vom violetten Ende an bis 0,50 auf. Fügt man nun einige Tropfen einer Wasserstoffsperoxydlösung hinzu, so tritt, falls letztere concentrirt war, gleich, sonst erst beim Erwärmen Olivfärbung auf. Zugleich beginnt auch eine Absorption von dem rothen Ende des Spectrums her bis 0,63. Nach einiger Zeit wird die Lösung blau, die Absorption am rothen Ende bleibt bestehen, am violetten Ende geht sie bis 0,46 zurück.

Noch weniger charakteristische Absorptionsverhältnisse ergaben die übrigen Reagentien: conc. HNO<sub>3</sub>, conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit wenig HNO<sub>3</sub>, conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Kaliumbichromat, titansäurehaltige Schwefelsäure.

1) J. van de Moer's Untersuchungen über Cytisin und über die Identität von Ulexin und Cytisin. Mittheilung von Prof. C. Plugge, Arch. d. Pharmac., Bd. 29, 1891, p. 48—68.

2) Alfr. Partheil, Ueber Cytisin und Ulexin. Arch. d. Pharmac. Bd. 30. 1892. p. 461.

### Sanguinarin und Chelerythrin.

Die früher geltende Anschauung, dass die in der Sanguinaria canadensis vorkommenden Alkaloide, Sanguinarin und Chelerythrin identisch seien, dürfte durch die neuerdings von E. Schmidt und seinen Schülern veröffentlichten Untersuchungen<sup>1)</sup> endgiltig beseitigt worden sein. Auch das spectroscopische Verhalten beider Alkaloide zeigt durchgreifende Verschiedenheiten. Die von mir benutzten, kürzlich von Merck bezogenen Präparate ergaben leider vielfach bedeutende Abweichungen von dem Verhalten, das König und Tietz gefunden hatten. Letztere Autoren haben die Alkaloide selbst isolirt und stellten die Reactionen mit einer sehr geringen Menge Substanz und einem Tropfen Reagens an. In dieser Anwendung konnte ich mehrfach die von König und Tietz gefundenen Reactionen bestätigen; wurde jedoch, wie es zur spectroscopischen Untersuchung unerlässlich war, mehr Reagens hinzugefügt, so traten neue Färbungen auf. Im Uebrigen halte ich es für möglich, dass die Präparate, welche mir zur Verfügung standen, namentlich das Chelerythrin, nicht vollständig reine Körper waren.

1) E. Schmidt, Ueber Papaveraceenalkaloide. 5. Mittheil. Arch. d. Pharmac. Bd. 31, 1893. p. 136—183. A. Ueber die Alkaloide der Wurzel von Sanguinaria canadensis von Dr. G. König und Dr. W. Tietz, p. 145—183 (letztere Arbeiten auch als Dissertationen. Marburg, 1890 u. 1891 erschienen).

### Chelerythrin.

Präparat von Merck-Darmstadt.

Eine geringe Menge Substanz mit conc.  $H_2SO_4$  versetzt, giebt nach König und Tietz<sup>1)</sup> eine gelbe Färbung mit einem Stich ins Grüne. Bei Anwendung einer etwas grösseren Menge Reagens geht diese Färbung momentan in Violett über. Im Spectrum treten zwei Absorptionsstreifen, von 0,54—0,56 im Grün und von 0,59—0,61 im Orange auf. Während jetzt die Färbung röthlich violett wird, verschwimmen beide Streifen zu einem Bande von 0,54—0,61. Bald aber wird dieses wieder undeutlicher, während zugleich eine Beschattung des Spectrums von diesem Bande an bis zum violetten Ende stattfindet. Auf diesem beschatteten Untergrunde, der also nach dem rothen Ende des Spectrums zu bei 0,61 endet, heben sich 2 neue, ziemlich schwache Streifen hervor, ein stärkerer von 0,515—0,53 und ein schwächerer von 0,56 bis 0,59. Letzterer nimmt somit gerade den Raum ein, der zwischen den Anfangs erwähnten Streifen von der Absorption nicht betroffen worden war.

Conc.  $HNO_3$  färbt braungelb bis gelbbraun, ohne dass charakteristische Absorptionsercheinungen auftreten.

Mit Froehde's Reagens erhielt ich eine Färbung, die über Grünlichgelb sofort in Rothviolett überging (König und Tietz: Froehde's Reagens färbt zunächst gelb, eine Färbung, die

1) l. c. p. 153.

bald über dunkelolivengrün in chlorophyllgrün übergeht, um schliesslich schmutzig dunkelgelb zu werden). Im Spectrum zeigen sich die bereits erwähnten Streifen von 0,54—0,56 und 0,59—0,61. Später wird die Flüssigkeit blauviolett, die Streifen werden undeutlicher, doch treten ein Verschwimmen derselben, sowie die bei obiger Reaction zum Schluss beobachteten Streifen nicht auf.

Erdmann's Reagens färbt gelb, dann violett. Es treten dieselben Streifen wie bei der eben beschriebenen Reaction auf.

Vanadinschwefelsäure färbt dunkelgrün, dann blaugrün, wobei bei grösserer Menge Reagens violette Streifen auftreten, später grünblau (König und Tietz: violettroth, welches allmählig über dunkelbordeauxroth in braunroth übergeht). So wie die Lösung den blauen Farbenton annimmt, erscheint ein Streifen im Roth von 0,65—0,68.

### Sanguinarin.<sup>1)</sup>

Präparat: Sanguinarinum purissimum von Merck-Darmstadt.

Erdmann's Reagens färbt orange, dann rothviolett. Es tritt derselbe Streifen im Grün auf, von 0,54—0,56, der auch beim Chelerythrin beobachtet wurde. Dagegen fehlt beim Sanguinarin stets, auch bei hohem Concentrationsgrade der Lösung, der zweite Streifen von 0,59—0,61.

1) König und Tietz, l. c. p. 159—160.

Die übrigen Reactionen des Sanguinarins sind spectroscopisch nicht charakterisirt. Conc.  $H_2SO_4$  färbt dunkelrothgelb, später braun; conc.  $HNO_3$  braungelb. Froehde's Reagens färbt bei Anwendung von geringer Menge Substanz und einem Tropfen Reagens karminroth, dann rothgelb, schliesslich schmutzig braun, bei grösserer Menge Reagens vorübergehend roth, dann gelbgrün, grün, schliesslich schmutzigbraun. Vanadinschwefelsäure löst dunkelgrün, dann violett, dann bordeauxroth, schliesslich braunroth. Die Farbenübergänge vollziehen sich stets sehr rasch. Meist tritt Absorption vom violetten Ende her bis etwa 0,50 auf. Charakteristische Bänder konnte ich nicht beobachten. Die von Brasche<sup>1)</sup> für Sanguinarin angegebenen Spectralreactionen ähneln sehr denjenigen, die ich mit dem Chelerythrin erhalten habe. Ich glaube daher annehmen zu dürfen, dass das mir vorliegende Präparat reiner war, als das von Brasche benutzte, welches offenbar eine nicht unbedeutende Menge Chelerythrin enthielt.

### Gelseminin<sup>2)</sup>.

Präparat von Merck-Darmstadt.

Löst man Gelseminin in conc.  $H_2SO_4$  und fügt einige Tropfen Vanadinschwefelsäure-

1) l. c. p. 63-64.

2) F. A. Thompson, Ueber die Gelsemiumalkaloide. Pharm. Journ. Trans. 1887. Refer. Jahresbericht der Pharmac. XXII, 1887. p. 98 u. Arch. d. Pharmac. Bd. 25, 1887. p. 455. L. Spiegel, Ueber Gelseminin. Ber. d. dtsh. chem. Gesellsch. Bd. 26, 2. 1893. p. 1054-1060.

monohydrat hinzu, so erhält man eine purpurroth gefärbte Flüssigkeit. Im Grün tritt ein Absorptionsband von 0,49—0,54 auf, ähnlich dem von Brasche<sup>1)</sup> für Gelsemin angegebenen. Dasselbe weist ziemlich scharfe Grenzen auf, die jedoch bei jeder Aenderung der Concentration variiren. Beim Bihydrat der Vanadinschwefelsäure ist die Färbung nicht so ausgesprochen, das Absorptionsband ist dasselbe.

Ein schönes Roth erhält man, wenn man Gelseminin in conc.  $H_2SO_4$  löst und Spuren von Mangansuperoxyd hinzufügt. Im Spectrum tritt das auch durch Vanadinschwefelsäure erhaltene Band auf.

Conc.  $HNO_3$  löst farblos, beim Erwärmen dunkelgrün, ohne dass ein Absorptionsband auftritt.

### Oxydimorphin.

Präparat aus dem Dorpater pharmaceutischen Institut, von mag. H. Grünberg dargestellt.

Die Spectralreactionen des Oxydimorphin ähneln denen des Morphin, doch lassen sich charakteristische Unterscheidungsmerkmale sehr wohl aufstellen.

Löst man Oxydimorphin in conc.  $H_2SO_4$  und fügt etwas Zucker hinzu, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung, die im Spectrum ein scharfes Band im äusseren Orange von 0,63—0,65 erken-

1) l. c. p. 24.

nen lässt. Auch aus Harn ausgeschütteltes Oxydimorphin gab dasselbe Absorptionsbild in genügender Schärfe. Furfurolwasser giebt keine deutlich ausgeprägte Reaction. Morphin giebt nach Brasche<sup>1)</sup> weinrothe Färbung und ein undeutliches Band im Grün von 0,52—0,54.

Froehde's Reagens färbt violett. Das Spectrum weist anfangs nur einen unscharfen Streifen im Blau von 0,45—0,50 auf, der wohl identisch sein dürfte mit dem von Brasche für Morphin gefundenen, als dessen Dunkelheitsmaximum er 0,478—0,509 angiebt. Später, während die Lösung schmutzviolett wird, zeigt sich noch ein zweiter, gut abgrenzbarer Streifen im Orange von 0,58—0,60, den Brasche bei der schmutzvioletten Färbung des Morphins in Froehde's Reagens mit Zucker erhielt. Schliesslich wird die Flüssigkeit dunkelgrün, die Streifen verschwinden, es besteht nur eine Absorption des violetten Endes bis etwa 0,50, wozu sich nach einigen Stunden noch eine Absorption des Roth bis 0,66 gesellt.

Als besonders gut verwerthbar zur Unterscheidung des Oxydimorphin vom Morphin bezeichnet R. Kobert<sup>2)</sup> die Boedeker'sche Modification der Husemann'schen Probe. Wird etwa 1 mgr. Oxydimorphin in 8 Tropfen conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, so erhält man eine gelbliche Färbung, die beim Erwärmen in ein intensives

1) l. c. p. 58.

2) l. c. p. 567.

Grün übergeht. Im Spectrum lässt sich ein deutlicher Streifen im Orangeroth von 0,63—0,65 nachweisen. Durch Zusatz von 10 Tropfen Wasser nach dem Erkalten wird die Lösung rosaroth. Man spült diese Flüssigkeit mit 10 Tropfen Wasser in ein Reagensglas und fügt weitere 40 Tropfen hinzu, wodurch die Lösung entfärbt und trübe wird. Die so erhaltene Flüssigkeit wird in 3 Portionen getheilt, die erste mit conc. HNO<sub>3</sub>, die zweite mit einem Tropfen Natriumnitritlösung, die dritte mit einem Tropfen einer Lösung von Natriumhypochlorosum versetzt. In allen 3 Fällen tritt eine dunkelviolette Färbung auf, die im Spectrum 2 Streifen aufweist:

1. von 0,49—0,54 im Grün.
2. „ 0,58—0,60 „ Orange.

Am deutlichsten waren die Streifen bei der ersten Portion, die zweite und die dritte liessen sie nur schwer erkennen.

Morphin wird bei derselben Behandlung anstatt grün rosen- bis carmoisinroth, anstatt dunkelviolett roth gefärbt. Absorptionsstreifen konnte ich nicht nachweisen.

Ein Körnchen Salpeter oder Kaliumnitrit zur nicht erwärmten Lösung von Oxydimorphin in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt, giebt eine braunrothe Farbe ohne charakteristische Absorption.

Im Folgenden sind zur leichteren Uebersicht die charakteristischen Reactionen von Morphin und Oxydimorphin neben einander gestellt:

	<b>Morphin.</b>	<b>Oxydimorphin.</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mit Zucker:	Weinroth. 0,52—0,54	Smaragdgrün. 0,63—0,65.
Froehde's Reag.:	Violett. 0,48—0,50	Violett. 0,45—0,50.
	Schmutzig violett. —	0,58—0,60.
Boedecker'sche Modific.:	Rosen- bis carmoisinroth. —	Grün. 0,63—0,65.
	Roth. —	Violett. 0,49—0,54.
	—	0,58—0,60.

## Nicht alkaloidische Pflanzenstoffe.

Eine Zusammenstellung der Farbenreactionen der in dieser Gruppe behandelten Stoffe giebt W. Unverhau<sup>1)</sup>.

### Adonidin.

Präparat von Merck-Darmstadt.

In conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst sich das Adonidin mit brauner Farbe und zeigt nach Brasche<sup>2)</sup> im Spectrum ausser einer Absorption des äussersten Violett im Blaugrün ein Band von 0,478—0,514. Ebenso verhält es sich gegen Froehde's Reagens.

1) W. Unverhau, Ein Beitrag zur forensischen Chemie einiger stickstoffreicher Pflanzenstoffe. Inaug.-Diss. Dorpat 1894.

2) l. c. p. 69.

Durch Alkohol und Schwefelsäure im Verhältnis von 4 : 5 wird Adonidin violett gelöst. Anfangs tritt nur ein scharfes Band im Orange von 0,57—0,60 auf, sehr bald zeigt sich noch ein zweites Band im Blaugrün von 0,47—0,51, das nach dem violetten Ende zu stark verwaschen erscheint. Ausserdem Absorption des Violett bei etwa 0,45. Ein Tropfen wässriger Eisenchloridlösung ruft, zu dieser Flüssigkeit hinzugesetzt, eine intensiv blaugrüne Färbung hervor (Lafon'sche Reaction<sup>1)</sup>). Die beschriebenen Bänder verschwinden, es besteht nur Absorption von dem violetten Ende her.

Adonidin in Substanz oder besser in alkoholischer Lösung mit conc. HCl versetzt, wird rothviolett gefärbt. Die Absorptionserscheinungen sind im Allgemeinen dieselben, wie bei der Reaction mit alkoholischer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Eine alkoholische Lösung des Adonidin wird durch Selen-schwefelsäure himmelblau gefärbt und zeigt dann einen schmalen, scharf begrenzten Streifen im Orange von 0,608—0,630. Später wird die Lösung grün, während der Absorptionsstreifen unverändert fortbesteht.

### Helleborein.

Wird das käufliche Helleborein in verdünnter HCl gelöst und diese Lösung bis zum Sieden erhitzt, so spaltet es sich in Helleboretin und

1) R. Kobert, Pharmac. Zeitg. 1885. N. 67.

Zucker. Setzt man jetzt der Flüssigkeit etwas Alkohol zu, so entsteht eine blauviolett gefärbte Helleboretinlösung, die im Spectrum ein Band im Grün von 0,517—0,552 aufweist. Durch Zusatz eines Tropfens conc.  $\text{HNO}_3$  entsteht eine tiefblaue Färbung, ohne dass sich der Streifen verändert. Bromdämpfe färben roth, wobei der Streifen verschwindet, nur das Violett und zum grösseren Theil das Blau sind verdunkelt.

Brasche<sup>1)</sup> erhielt durch Froehde's Reagens Braunfärbung und im Spectrum ein Band im Blaugrün von 0,481—0,496, ein ähnliches bei Anwendung von eisenchloridhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , salpetersäurehaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Vanadinschwefelsäure, nur trat in den beiden letztgenannten Fällen das Band nicht so deutlich hervor.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Brom gaben eine intensiv rothbraune Färbung und eine undeutliche Absorption im Grün.

### Strophantin.

Spectroscopisch am besten charakterisirt ist das Strophantin durch die Furfurolreaction. Man löst den Stoff in conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und fügt einen Tropfen Furfurolwasser hinzu. Die rothviolett gefärbte Flüssigkeit zeigt im Spectrum 2 Streifen: einen deutlichen, gut begrenzten von 0,55—0,60 im Gelborange und einen weniger scharfen im Blaugrün von 0,48—0,50. Ausserdem ist das Violett bis 0,45 absorbirt.

1) l. c. p. 69.

Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  allein färbt roth. Erst bei starker Concentration, so dass vom violetten Ende an das Spectrum bis 0,56 absorbirt erscheint, zeigt sich ein schmaler, recht intensiver Streifen im Orange von 0,60—0,61.

Erdmann's Reagens färbt gelbroth, bei höheren Concentrationsgraden ebenfalls rothbraun, doch tritt hierbei nur einseitige Absorption, nie der ebenerwähnte Streifen auf.

Conc.  $\text{HNO}_3$  und Millon's Reagens ergaben keine charakteristische Spectralreaction.

### Cotoin<sup>1)</sup>.

Präparat von Merck.

Cotoin, in Essigsäure gelöst, wird durch conc.  $\text{HNO}_3$  roth gefärbt. Es tritt ein schlecht abgegrenztes Band im Grün von 0,488—0,546 auf. Auch durch sonstige Reagentien (titansäurehaltige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt gelbbraun,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Kaliumnitrit braun) konnte ich wie Brasche<sup>2)</sup> kein charakteristisches Absorptionsspectrum erhalten.

### Paracotoin<sup>3)</sup>.

Präparat von Merck.

Conc.  $\text{HNO}_3$  färbt das Paracotoin anfangs grün, bald blaugrün. Zu der zuerst auftretenden Absorption des violetten und blauen Spectraltheiles

1) F. A. Flückiger, Reactionen. Berlin 1892, p. 55—56.

2) l. c. p. 78.

3) F. A. Flückiger, l. c. p. 105—106.

tritt später eine am rothen Ende beginnende Verdunkelung, so dass bald nur das Orange und ein kleiner Theil des Grün sichtbar bleiben.

Titansäurehaltige  $H_2SO_4$ , von Flückiger als Reagens empfohlen, giebt dieselbe grünlich braune Färbung wie conc.  $H_2SO_4$  allein. Bemerkenswerthe Absorptionerscheinungen treten nicht auf. Auch die Rothfärbung, die man beim Erwärmen von Paracotoin in Brociner's Reagens erhält, ist nicht charakterisirt.

### Ononin.

Präparat von Tromsdorf.

Löst man das Ononin in wenig concentrirter Kalilauge, verdampft und fügt zum erhaltenen Rückstande conc.  $H_2SO_4$  hinzu, so erhält man eine Blaufärbung, die rasch in Grün übergeht. Ausser einer Absorption des Violett bis 0,45 zeigt sich ein schmaler, recht scharfer Streifen im Roth von 0,66—0,69. Das ganze übrige Spectrum ist leicht beschattet.

Die Rothfärbung, die man erhält, wenn das Ononin in conc.  $H_2SO_4$  gelöst und mit etwas Mangansuperoxyd versetzt wird, ist spectroscopisch durch 2 Streifen charakterisirt, einen im Blaugrün von 0,49—0,51, einen zweiten im Grün von 0,54—0,56.

Auch Erdmann's und Froehde's Reagens bewirken nach Brasche<sup>1)</sup> das Auftreten

1) l. c. p. 80.

des letztgenannten Bandes (0,548—0,570). Dagegen weisen die Färbungen mit Vanadinschwefelsäure und Kaliumbichromat kein charakteristisches Spectrum auf.

### Ostruthiin.

Präparat aus dem Dorpater pharmac. Institut.

Conc.  $H_2SO_4$  mit Zusatz von etwas Mangansuperoxyd giebt wie Vanadinschwefelsäure und Kaliumbichromat eine prachtvoll königsblaue Färbung. Im Zeiss'schen Apparat bestimmte ich den dabei auftretenden schmälsten Streifen im Gelborange mit 0,55—0,62. Im Uebrigen ist auf Brasche's Arbeit zu verweisen<sup>1)</sup>.

### Phloridzin.

Präparat von L. G. Hardy u. Co.

Conc.  $H_2SO_4$  färbt gelb, später wird die Flüssigkeit roth und zeigt einen Streifen im Blau von 0,46—0,485.

Rauchende  $HNO_3$  färbt sofort braunroth bis roth und bewirkt dadurch eine undeutliche Beschattung im Grün von 0,50—0,55.

Bessere Resultate giebt Froehde's Reagens. Phloridzin wird durch dasselbe königsblau gefärbt. Es tritt ein intensiver Streifen im Orange von 0,59—0,63 auf. Derselbe könnte Anlass zu einer Verwechslung mit dem Streifen

1) l. c. p. 80.

von 0,55—0,62 geben, welcher durch die beim Ostruthiin auftretende königsblaue Färbung hervorgerufen wird, doch dürfte davor vielleicht der beim Phloridzin auftretende zweite Streifen im Blaugrün von 0,49—0,53 schützen, wenngleich dieser auch nicht sehr deutlich ist. Später wird die Färbung grün, während die Streifen schwinden. An Stelle dessen zeigen sich Absorptionen vom violetten Ende an bis 0,50, vom rothen bis 0,68.

Auch Gänge<sup>1)</sup> hat das Phloridzin in Froehde's Reagens untersucht und giebt die Streifen in grösserer Ausdehnung an: von 556—620 mit dem Dunkelheitsmaximum bei 586, und von 453—520 mit einem Dunkelheitsmaximum bei 480.

Conc. HNO<sub>3</sub> und Eisenchlorid gaben keine charakteristische Spectralreaction.

### Picropodophyllin.

Präparat von Merck.

Froehde's Reagens färbt das Picropodophyllin rothbraun, ohne dass eine charakteristische Spectralreaction auftritt. Zusatz von HCl bewirkt eine blauviolette Färbung und bei concentrirter Lösung einen schwachen Streifen im Rothorange von 0,63—0,65.

Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alkoholische H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Brociner's Reagens geben spectroscopisch keine Resultate.

1) C. Gänge, Lehrb. d. angewandt. Optik in d. Chemie. 1886, p. 446.

### Amygdalin.

Präparat aus dem Dorpater pharmac. Institut.

Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> giebt mit Amygdalin eine schön carmoisinrothe Färbung, die im Gelbgrün einen Absorptionsstreifen von 0,55—0,58 erzielt. Gänge<sup>1)</sup> giebt 557—605 mit einem Dunkelheitsmaximum auf 573 an.

Zusatz von Kaliumbichromat ruft eine kirschrothe Färbung hervor, wobei der obengenannte Streifen etwas stärker und breiter wird.

### Hesperidin.

Präparat aus dem Dorpater pharmac. Institut.

Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt orange. Ausser einer Absorption des Violett weist das Spectrum einen Streifen im Grün von 0,49—0,53 auf.

Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conc. HNO<sub>3</sub>, rauchende HNO<sub>3</sub>, Froehde's Reagens rufen keine Absorptionsbänder hervor.

1) l. c. p. 446.

## Neuere Arzneimittel, bisher nicht in Pflanzen aufgefunden.

### Tolpyrin und Orthotolpyrin <sup>1)</sup>.

Die Farbenreactionen beider Stoffe weisen weder unter sich, noch im Vergleich zum Antipyrin <sup>2)</sup> irgend welche charakteristischen Unterschiede auf. Leider geben alle drei Stoffe im Spectralapparat identische Absorptionsbilder.

Werden Tolpyrin oder Orthotolpyrin mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  erhitzt, so erhält man wie beim Antipyrin eine schön himbeerroth gefärbte Flüssigkeit, welche im Spectrum eine Absorption fast des ganzen grünen Spectraltheiles von 0,49—0,58 aufweist.

Werden Tolpyrin oder Orthotolpyrin in Essigsäure gelöst und mit Kaliumnitrit versetzt, so erhält man eine grünblaue Lösung, wie sie Brasche bereits für das Antipyrin angiebt. Bei schwacher Concentration wird nur das Violett verdunkelt, in concentrirter Lösung jedoch zeigen alle drei Stoffe, auch das Antipyrin, einen deutlichen, intensiven Streifen im Orange des Spectrums von 0,58—0,65.

Die Farbenreactionen mit Eisenchlorid und Vanadinschwefelsäure ergaben spectroscopisch nicht verwerthbare Resultate.

1) Fr. von zur Mühlen, Ueber zwei neue Arzneimittel, das Tolpyrin und Orthotolpyrin. Inaug.-Diss. Dorpat, 1894.

2) Brasche, l. c. p. 89.

### Tolysal-Riedel <sup>1)</sup>.

In Essigsäure gelöst und mit Kaliumnitrit versetzt, giebt das Tolysal dieselbe Färbung und denselben Absorptionsstreifen im Orange von 0,58 — 0,65, wie Antipyrin, Tolpyrin und Orthotolpyrin.

Die Violett-färbung, die man durch Eisenchlorid erhält, weist spectroscopisch das Verhalten der Salicylsäure <sup>2)</sup> auf.

Froehde's Reagens, Vanadinschwefelsäure und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Zusatz von Furfurolwasser bewirken spectroscopisch nicht charakterisirte Färbungen.

### Thermodin <sup>3)</sup>.

In Froehde's Reagens löst sich das Thermodin anfangs farblos, bald wird die Lösung gelb und schliesslich violett. Mit dem Beginn der Violett-färbung treten im Spectrum 3 Streifen auf:

von 0,43—0,44 im Indigo  
0,46—0,47 im Blau.  
0,49—0,51 im Blaugrün.

Letzterer ist der stärkste, der erstgenannte der schwächste. Bald wird das Band von 0,49 bis 0,51 undeutlich und schwindet ganz, während im Grün eine schwache Beschattung von 0,50 bis 0,58 auftritt.

1) M. Leuzinger, Beiträge zum gerichtl.-chem. Nachweis einiger neuerer Arzneimittel. Inaug.-Diss. Dorpat, 1894. p. 44.

2) Brasche, l. c. p. 96.

3) M. Leuzinger, l. c. p. 76.

Löst man das Thermodin in conc.  $H_2SO_4$  und fügt einige Tropfen Vanadinschwefelsäure hinzu, so erhält man eine anfangs hellgrüne Färbung. Das Spectrum weist zwei Absorptionsstreifen, die schon vorhin bei der Violettfärbung durch Froehde's Reagens erwähnt wurden, auf: von 0,43—0,44 und 0,465—0,475, Später, während die Flüssigkeit dunkelgrün wird, tritt hierzu noch ein drittes Band von 0,49—0,50. Zu gleicher Zeit werden die erstgenannten Streifen undeutlich. Es treten hier somit fast dieselben Absorptionserscheinungen in Kraft, wie bei Anwendung von Froehde's Reagens, nur die zeitliche Aufeinanderfolge derselben ist bei genannten Reactionen eine verschiedene.

Thermodin, in conc.  $H_2SO_4$  gelöst und mit etwas Furfurolwasser versetzt, giebt eine Gelbfärbung. Im Spectrum finden sich oben genannte Streifen nur leise angedeutet. Fügt man zur schwefelsauren Lösung Spuren von conc.  $HNO_3$  hinzu, so erhält man ein schönes Orange, durch Liebermann's Reagens eine orangerothe Färbung, ohne dass charakteristische Absorptionsstreifen auftreten.

### Neurodin. <sup>1)</sup>

Die Farbenreactionen des Neurodin weisen eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Thermodin auf. Auch spectroscopisch ist dieselbe unverkennbar, doch sind einzelne Verschiedenheiten im

1) M. Leuzinger, l. c. p. 74.

spectroscopischen Verhalten beider Stoffe charakteristisch genug, um eine sichere Unterscheidung zu ermöglichen.

Durch Froehde's Reagens wird das Neurodin gleich schön violett gefärbt. Das Spectrum weist 3 Streifen auf:

1. 0,43—0,44 im Indigo.
2. 0,46—0,47 im Blau.
3. 0,65—0,70 im Roth.

Gleich darauf gesellt sich zu diesen noch ein breiteres, namentlich zum Roth hin etwas verwaschenes Band:

4. 0,50—0,58 im Grün.

Es ist dies dasselbe, das beim Thermodin beim Behandeln mit Froehde's Reagens im späteren Verlauf der Reaction auftritt. Niemals jedoch — und hierin dürfte ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zu suchen sein — tritt beim Neurodin der beim Thermodin erwähnte Streifen von 0,49—0,51 auf, während andererseits dem Thermodin das Band von 0,65—0,70 stets fehlt. Folgende Nebeneinanderstellung möge die Unterschiede veranschaulichen:

Thermodin.	Neurodin.
Froehde's Reagens.	
Ueber Gelb in Violet.	Gleich violett.
Absorptionsbänder:	
0,43—0,44.	0,43—0,44.
0,46—0,47.	0,46—0,47.
0,49—0,51.	—
später:	bald:
0,50—0,58.	0,50—0,58.
—	0,65—0,70.

Gelöst in conc.  $H_2SO_4$  und mit Spuren concentrirter  $HNO_3$  versetzt, giebt Neurodin dieselbe Färbung und Absorption wie Thermodin. Dasselbe gilt von der Vanadinschwefelsäure. Die Furfurolreaction zeigt eine blassgelbe Färbung, ohne dass charakteristische Streifen auftreten.

### Alphol. <sup>1)</sup>

(Naphtolsalicylsäureester).

Präparat von Merck.

Conc.  $H_2SO_4$  färbt hellgrün, ohne dass eine deutliche Absorption auftritt. Durch Zusatz von Furfurolwasser wird die Flüssigkeit purpurroth bis violett. Im Gelbgrün zeigt sich ein Streifen von 0,54—0,57. Bei stärkerer Concentration ist das Grün von 0,50—0,57 absorbirt. Dieses Band zeigt ein Dunkelheitsmaximum von 0,54—0,57, ist bei 0,57 scharf abgegrenzt, von 0,54—0,50 fällt es allmählich ab. Etwas anders verläuft die Spectralreaction, wenn zur schwefelsauren Lösung des Alphol Rohrzucker hinzugesetzt wird. Die rothviolette Lösung zeigt anfangs nur einen Streifen im Gelborange von 0,565—0,59, nach 1—2 Minuten erscheint noch ein zweiter schwächerer Streifen im Gelb von 0,535—0,55. Später vereinigen sich beide zu einem Absorptionsband von 0,53—0,60. Zusatz von Ammoniak bewirkt Blaufärbung. Die Streifen verschwinden.

1) M. Leuzinger, l. c. p. 34.

Froehde's Reagens bewirkt smaragdgrüne Färbung und im Spectrum, ausser einer Absorption vom violetten Ende an bis etwa 0,50, ein Band im Roth von 0,65—0,68. Dieselbe Färbung und Absorption erhält man, wenn zur schwefelsauren Lösung des Alphol etwas conc.  $HNO_3$  oder Kaliumnitrit hinzugesetzt wird.

### Pyrodin <sup>1)</sup>.

(Acetylphenylhydrazin).

Präparat von Merck.

Conc.  $H_2SO_4$  giebt mit Pyrodin eine rosaroth gefärbte Lösung, die eine charakteristische Absorption nicht aufweist. Fügt man etwas conc.  $HNO_3$  oder Kaliumbichromat, resp. einige Tropfen Vanadinschwefelsäure hinzu, so erhält man eine carminrothe Färbung und im Grün ein Band von 0,48—0,55. Ausserdem ist das Spectrum vom violetten Ende an bis zum Beginn des Streifens leicht verdunkelt.

Erdmann's Mischung färbt orange. Auch hier tritt der genannte Streifen von 0,48—0,55 auf, doch lässt sich hier, deutlicher als in den oben erwähnten Fällen, beobachten, dass zwei Stellen in demselben stärker absorbirt sind und als Streifen von 0,49—0,50 und 0,52—0,54 erscheinen.

Froehde's Reagens färbt anfangs orange, später tritt auch hier carminrothe Färbung auf. Die Absorptionsverhältnisse weisen keine Ab-

1) M. Leuzinger, l. c. p. 50.

weichung von den zu Anfang geschilderten Reactionen auf.

Dasselbe gilt von der purpurrothen Färbung, die man durch Liebermann's Reagens erhält, nur sind die Grenzen des Bandes hier noch etwas verwaschener.

Uncharakteristisch sind in ihrem spectroscopischen Verhalten die Farbenreactionen, welche man durch Eisenchlorid mit Zusatz von Ammoniak, durch conc.  $\text{HNO}_3$ , Selenschwefelsäure, Phosphormolybdänsäure erhält.

### **Analgen** <sup>1)</sup>.

Präparat: Analgène du Dr. Vis. Fabr. Dahl u. Co., Barmen.

Vanadinschwefelsäure färbt das Analgen schön hellgrün. Es besteht Absorption von der violetten Seite her bis 0,46. Erwärmt wird die Lösung kirschroth und zeigt einen deutlich begrenzten, schmalen Streifen im Grün von 0,525—0,54.

Die Violettfärbung, die man durch Erwärmen des Analgen mit Lafon's Selenschwefelsäure erhält, weist im Spectrum nur eine undeutliche Beschattung im Gelbgrün auf. Conc.  $\text{HNO}_3$  löst mit gelber Farbe, die beim Erhitzen orange wird, Eisenchlorid färbt eine Analgenlösung in der Kälte gelblich, beim Erwärmen braunroth, conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

1) G. Loebell u. G. N. Vis, Das Analgen, ein neues Nervinum. Deutsche medic. Wochenschr. 1892, H. 44, p. 1005. M. Leuzinger, l. c. p. 77.

hellgelb, verdünnte Säuren färben citronengelb, ohne dass dabei eine charakteristische Absorption auftritt.

### **Kresalole.**

#### **Parakresalol** <sup>1)</sup>.

Präparat: Русск. общ. товарищество въ Ст. Петербургъ и Харьковъ.

Froehde's Reagens färbt anfangs blauviolett. Es tritt im Grün ein Streifen von 0,49 bis 0,53 auf, gleich darauf ein zweiter im Orange von 0,60—0,65. Während die Flüssigkeit bald dunkelblauviolett wird, erfolgt eine Verdunkelung des gesammten Spectrums, am violetten Ende etwas stärker als am rothen, so dass genannte Streifen nur noch undeutlich hervortreten und schliesslich ganz im verdunkelten Spectrum aufgehen, während die Färbung rothviolett wird.

Löst man Parakresalol in conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und fügt Vanadinschwefelsäure hinzu, so erhält man eine grüne Färbung ohne charakteristische Absorption. Später geht die Färbung in Kirschroth über, wobei der bereits erwähnte Streifen von 0,49—0,53 auftritt.

Kaliumnitrit, zur schwefelsauren Lösung von Parakresalol hinzugesetzt, färbt orange bis braun, ohne dass ein Absorptionsband auftritt. Nach einiger Zeit entsteht eine prachtvoll grüne Farbe, die durch einen Streifen im Roth von 0,66—0,70

1) M. Leuzinger, l. c. p. 60.

ausser einer Absorption des Violett bis 0.48 charakterisirt ist.

Conc.  $\text{HNO}_3$  in derselben Weise verwendet, giebt ebenfalls Orange- bis Braunfärbung ohne Absorptionsband. Eine Grünfärbung tritt nicht auf.

Die Furfurolreaction giebt Orange-färbung mit einem Streifen im Grün, der sich bis auf 0,475—0,49 verschmälern lässt.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Furfurolwasser versetzt, giebt jedoch auch schon an und für sich einen Streifen in dieser Spectralregion.

#### Metakresalol <sup>1)</sup>.

Präparat wie Parakresalol.

Froehde's Reagens färbt vorübergehend blauviolett, rasch grün. So wie die Flüssigkeit beginnt, dunkelgrün zu werden, tritt ausser einer Endabsorption am violetten Ende des Spectrums etwa bis 0,50 ein Streifen im Orange von 0,60 bis 0,64 auf.

Vanadinschwefelsäure färbt grün, rasch graugrün. Ausser einer mehr oder weniger weit gehenden Absorption vom violetten Ende her zeigt sich ein Streifen im Roth von 0,65—0,70.

Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Kaliumnitrit färbt orange bis braun, dann rasch grün. Im Spectrum beobachtet man einen Streifen im Orange von 0,62—0,65.

Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Spur conc.  $\text{HNO}_3$  giebt kein charakteristisches Spectralbild. Die Furfurolreaction fällt wie bei Parakresalol aus.

1) M. Leuzinger, l. c. p. 59.

#### Orthokresalol <sup>1)</sup>.

Präparat von Merk.

Froehde's Reagens färbt vorübergehend violett, rasch grün. Es tritt kein Streifen auf.

Vanadinschwefelsäure färbt grün. Es treten, wie beim vorigen Reagens, nur Endabsorptionen, keine Streifen auf.

Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Kaliumnitrit färbt braun, später grün. Im Roth des Spectrums tritt ein Streifen von 0,65—0,70 auf.

Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit conc.  $\text{HNO}_3$  und die Furfurolreaction sind spectroscopisch nicht verwendbar.

Die folgende Tabelle soll die Unterschiede im spectroscopischen Verhalten der drei Präparate veranschaulichen.

	Parakresalol.	Metakresalol.	Orthokresalol.
Froehde's Reagens:	0,49—0,65 0,60—0,65	— 0,60—0,64	— —
Vanadinschwefelsäure:	0,49—0,53	0,65—0,70	—
$\text{H}_2\text{SO}_4$ + Kaliumnitrit:	0,66—0,70	0,62—0,65	0,65—0,70

#### Betol <sup>2)</sup>.

Versetzt man eine Lösung von Betol in conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einem Chloralhydratkrystall, so tritt Orangefärbung auf. Im Grün tritt ein Streifen von 0,49—0,52 auf, der sich auch nicht wesentlich verändert, während die Lösung rothviolett und schliesslich roth wird.

Denselben Streifen erhält man auch beim Spectroscopiren der violettgefärbten Lösung, wel-

1) M. Leuzinger, l. c. p. 60.

2) M. Lenzinger, l. c. p. 29.

che entsteht, wenn man Betol mit conc.  $H_2SO_4$  und etwas Rohrzucker behandelt. Die Violettfärbung, welche durch Eisenchloridlösung hervorgerufen wird, bewirkt nur einen undeutlichen Schatten von 0,49—0,50. Weitere Spectralreactionen konnten nicht erhalten werden.

### Agathin <sup>1)</sup>.

(Salicylaldehyd — Methylphenylhydrazin).

Froede's Reagens, Vanadinschwefelsäure, Kaliumnitrit, Kaliumbichromat, Wasserstoffsperoxyd zur schwefelsauren Lösung des Agathin hinzugefügt, geben eine violette Färbung und im Spectrum stets dasselbe Band von 0,51—0,55 im Grün. Die Grenzen des Streifens sind nicht sehr scharf.

Bei der Orangefärbung, die man durch  $H_2SO_4$  mit Resorcin resp. Phloroglucin erhält, tritt ein ähnliches Band auf, nur erscheint dasselbe etwas mehr zum violetten Ende hin gerückt.

Wird der schwefelsauren Lösung eine Spur von conc.  $HNO_3$  zugesetzt, so erhält man Blau-, dann rasch Grünfärbung. Die Absorptionsverhältnisse sind uncharakteristisch.

1) M. Leuzinger l. c. p. 47.

## Anhang.

### I. Zum Nachweis der Phenole durch Jodoform und Kalilauge

gab M. A. Lambert <sup>1)</sup> 1892 folg. an:

Man löst das Jodoform in dem betr. Phenol auf, resp. man vermischt beide Substanzen miteinander, und fügt Kalilauge hinzu. Es entstehen Farbenreactionen.

Gewöhnliches Phenol, Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol geben eine rosa oder rothe, Orcin und Salicylsäure eine rothviolette, Guajacol und Thymol eine violette, Hydrochinon und die beiden Naphtole eine blaue Färbung.

Das Jodoform lässt sich bei dieser Reaction durch Chloroform oder Bromoform ersetzen. Umgekehrt lässt sich die Reaction zum Nachweis geringer Mengen von Jodoform, Chloroform, Chloral, Bromoform verwenden.

Hierzu sei bemerkt: Die Reactionen treten meist nur in der Wärme auf, die Kalilauge muss

1) M. A. Lambert, Sur une réaction des phenols. Bull. d. Ph. de Lyon, refer. in: L'union pharmac. 1892. 33. année, p. 17. Aehnliche Angaben finden sich bereits früher in der Litteratur verzeichnet.

in concentrirter Form (1 : 2) angewendet werden. Die Färbungen sind nicht immer sehr ausgesprochen.

Es erwies sich meist als geeignet, das Jodoform in alkoholischer Lösung zu benutzen, wodurch dann zugleich eine leichtere Lösung des Phenols bewirkt wurde.

Die spectroscopische Untersuchung der auf diese Weise hervorgerufenen Farbenreactionen ergab nur wenig charakteristische Resultate.

Die rothviolette Lösung des **Orcin** ergab keine charakteristische Spectralreaction. Erhitzt man jedoch bis zum Sieden, so tritt Orangefärbung auf. Im Blaugrün des Spectrums lässt sich ein Streifen von 0,480—0,510 nachweisen.

Die Rothfärbung, die man beim **Resorcin** erhält, ist spectroscopisch durch einen mehr zum rothen Ende des Spectrums hin gelegenen Streifen im Grün von 0,53—0,552 charakterisirt.

Versetzt man dagegen Resorcin mit Chloralhydrat und Natronlauge, so erhält man eine Rothfärbung, die bei starker Verdünnung denselben Streifen aufweist, welcher beim Orcin durch Jodoform und Kalilauge hervorgerufen wird.

Die übrigen untersuchten Stoffe ergaben keine Absorptionsbänder im Spectrum.

## II. Titansäurehaltige Schwefelsäure als Reagens.

Flückiger<sup>1)</sup> giebt in seinen „Reactionen“ an, dass man ein brauchbares Reagens auf Alka-

1) F. A. Flückiger, Reactionen. Berlin 1892.

loide und andere Pflanzenstoffe erhalten kann, wenn man in dem Froehde'schen Reagens an Stelle der Molybdänsäure die Titansäure wählt. Ich habe daraufhin eine Anzahl von Stoffen mit diesem Reagens untersucht, um eventuell in dem microspectroscopischen Verhalten der erhaltenen Färbungen ein Unterscheidungsmittel für dieselben zu gewinnen. Leider waren die Resultate so wenig ermuthigend, dass ich nach einiger Zeit von weiteren Untersuchungen Abstand nahm.

Die Färbungen waren folgende:

Brucin — rosa.

Morphin — bordeauxroth.

Codein — farblos, bald blauviolett.

Narkotin — braun.

Narcein — braun.

Papaverin — olivgrün.

Hydrastin — rothbraun.

Hydrastinin — braungelb.

Quebrachamin — bald violett, nach einiger Zeit schön hellroth.

Quebrachin — rosaroth.

Hypoquebrachin — braungelb.

Cotoin — gelbbraun.

Paracotin — grünlichbraun.

Keine Färbung zeigten Strychnin und Aspidospermin.

Von diesen Stoffen ergaben nur zwei Absorptionsbänder im Spectrum.

Die hellrothe Lösung von Quebrachamin zeigte 2 Streifen im Grün: von 0,480—0,510 und von 0,528—0,544. Beide waren sehr schwach ausgeprägt.

Die rosaroth Lösung von Quebrachin ergab erst bei hoher Concentration einen Streifen von 0,480—0,510 (wie beim Quebrachamin).

## Thesen.

1. Bei der Differentialdiagnose zwischen Pflanzenalkaloiden und Ptomatinen müsste auch das Spectroscop berücksichtigt werden.

2. Die Spirometrie verdient als werthvolles Hilfsmittel zur Feststellung der Diagnose und namentlich der Prognose bei Erkrankungen des Respirations- und Circulationssystems weitgehende Berücksichtigung.

3. Die häufige Anwendung von Hausmitteln bei Magenbeschwerden ist meist schädlich, unter Umständen gefährlich.

4. Bei körperlich arbeitenden Personen kann die Behandlung der Wanderniere durch Binden und Bandagen mehr Schaden als Nutzen bringen.

5. Es lässt sich nicht feststellen, ob eingetrocknetes Blut vom Menschen oder von anderen Säugern abstammt.

6. In geheizten Räumen soll eine Regulirung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft Berücksichtigung finden.

7. Eine dem Unterrichtsgange der Knaben entsprechende progressive Belastung der Mädchen in den höheren Schulklassen ist aus physiologischen Gründen unzulässig.