

Mikrochemische Studien

von

Dr. techn. **A. Bolland,**

k. k. Professor an der Staats-Oberrealschule und beeideter Gerichtschemiker in Tarnopol.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Einleitung.

Ein Gebiet, auf welchem die mikrochemische Analyse unschätzbare Dienste leisten kann, ist die gerichtliche Analyse sowie die Analyse von Nahrungs- und Genußmitteln. Die öftesten Fälle der gerichtlichen Praxis sind:

1. Das Aufsuchen eines Giftstoffes in Leichenteilen;
2. verdorbene oder vergiftete, beziehungsweise in dieser Hinsicht verdächtige Nahrungs- und Genußmittel.

Die Vorteile der Einführung der mikrochemischen Analyse auf diesem Gebiet ergeben sich, wenn man bedenkt:

1. daß ein neues, sehr charakteristisches Merkmal sämtlicher hier in Betracht kommenden Stoffe, und zwar der Habitus der krystallinischen Form der Niederschläge zur Differenzierung der Körper herangezogen werden kann, wodurch, beispielsweise bei den Alkaloiden auch die allgemeinen Alkaloidreaktionen, und zwar Kaliumwismutjodid, Gold- und Platinchlorid, Pikrinsäure, Siliciumwolframsäure u. v. a. als Spezialreaktionen verwendet werden können — und unter Umständen die Gruppenteilung vermittels der Ausschüttelungen entbehrlich gemacht werden kann;

2. daß Gifte in Leichenteilen und alkaloidähnliche Fäulnisprodukte in Nahrungsmitteln sich dort in einer so kleinen Menge befinden, daß deren Nachweis auf makrochemischem

Wege sehr schwierig ist, ja sogar unmöglich werden kann, wenn zu wenig Substanz vorhanden ist; so z. B. soll der für die Untersuchung auf organische Gifte (Alkaloide etc.) bestimmte Teil auf 50 cm^3 verdünnt werden, damit es möglich wird, alle Ausschüttelungen und Spezialreaktionen durchzuführen; durch diese Verdünnung kann man unter die Reaktionsfähigkeitsgrenze eines Alkaloids gelangen und demzufolge ein Alkaloid nicht auffinden, obwohl es da war. Bei den mikrochemischen Methoden, welche für eine Reaktion bloß 1 mm^3 brauchen, kann man sich begnügen, den Alkaloidrückstand bloß mit 1 cm^3 aufzunehmen, wodurch eine 50fach höhere Konzentration als früher erreicht wird; da aber mit 1 cm^3 der Lösung 1000 mikrochemische Reaktionen ausgeführt werden können, ist es möglich, sämtliche Alkaloidreaktionen durchzumachen, wodurch das Gift als solches erkannt und von den Ptomainen unterschieden werden kann;

3. daß die makrochemischen (gewöhnlich färbigen) Reaktionen der Alkaloide in so mancher Beziehung den Ptomainreaktionen ähnlich sind, ein Umstand, der die Differenzierung zwischen Alkaloid und Fäulnisprodukt erschwert und die Aufmerksamkeit des Chemikers auf nichtfarbige, mikrochemische Reaktionen lenkt;

4. daß bei der makrochemischen Analyse viel mehr Untersuchungsmaterial verloren geht als bei der mikrochemischen Analyse, was sowohl zu vermeiden ist in Fällen, wo (bezüglich der Nahrungsmittel) der Verdacht sich als unbegründet herausstellt, wie auch in Fällen, wo (bezüglich der Leichenteile) ein Gift tatsächlich gefunden worden ist.

Die Bedeutung der mikrochemischen Analyse für die gerichtliche Analyse wurde von Hoogewerff vorhergesehen, indem er schrieb, daß »für den Gerichtschemiker die mikrochemischen Methoden unentbehrlich sind und ihre Vorteile auf der Hand liegend«;¹ auch Kippenberger² hat darauf hingewiesen. Von der Überzeugung geleitet, daß die Einführung

¹ Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, II. Aufl., Einleitung p. VIII.

² Kippenberger, Aufgaben einer wissenschaftlichen, gerichtlichen Chemie der Gegenwart: Habilitationsvorlesung 1900.

der mikrochemischen Methoden in die gerichtliche Chemie von Nutzen sein wird, habe ich es unternommen, der Bearbeitung der gerichtlichen Analyse vom Standpunkt der mikrochemischen Analyse näherzutreten.

Die Arbeitsmethoden der mikrochemischen Analyse habe ich im mikrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Delft bei Prof. P. Kley kennen gelernt und erlaube ich mir, an dieser Stelle ihm meinen besten Dank hierfür abzustatten. Im übrigen benutzte ich die in den klassischen Arbeiten von Behrens angewandten Arbeitsmethoden und habe — wie Behrens¹ und Schroeder van der Kolk² es ausdrücklich fordern — an erster Stelle das chemische Verhalten und den Habitus der Krystalle, an zweiter die krystallographischen, an dritter die krystalloptischen Eigenschaften der von mir untersuchten Reaktionsprodukte in Augenschein genommen, wodurch die Forderungen der richtigen mikrochemischen Analyse (im Gegensatz zur mikroskopischen Analyse) erfüllt und die Bedingungen für die praktische Anwendbarkeit der Methode gegeben worden sind. Da die beobachteten Krystalle nur mikroskopisch klassifiziert werden sollen, wurde auf Grund Schröder's³ Ansicht und Behrens'⁴ gesamer Praxis nebst dem Habitus, die Art der Auslöschung, der Auslöschungswinkel und die Größe der Krystallwinkel aufgegeben, so daß auf Grund dieser Daten die Einreihung in die sechs Krystallsysteme möglich wird. Da Achsenbilder sehr oft nicht erhältlich sind und da dieselben in den Fällen, in welchen sie erhältlich waren, keine Anhaltspunkte für die Differenzierung gaben, wurde schließlich in dieser für die chemische Analyse bestimmten Arbeit, sowohl von der Aufgabe der Achsenbilder, wie auch des optischen Zeichens der erhaltenen Niederschläge abgesehen.

Die Chemikalien wurden in der reinst erhältlichen Beschaffenheit von Merck's Fabrik bezogen.

¹ Behrens, Anleitung etc., p. 5.

² Schroeder van der Kolk, Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung, 1898, p. 2.

³ L. c., p. 7.

⁴ Behrens' sämtliche Werke.

Erster Teil.

In diesem Teile soll die Mikrochemie derjenigen Stoffe besprochen werden, welche in verdorbenen Nahrungs- und Genußmitteln, wie auch in Leichenteilen gefunden und deren Wesen soweit erkannt worden ist, daß dieselben als chemische Individua von bekannter Zusammensetzung mir zugänglich waren. Auf Grund der zuständigen Literatur fand ich eine stattliche Anzahl chemischer Individuen, die als Leichenalkaloide und als Zersetzungsprodukte von Fleisch, Fischen, Käse, Hefe, Gelatine, Miesmuscheln, Brot, Mehl, Lebertran und Mais anzusehen sind. Die von mir vom Standpunkt der mikrochemischen Analyse bearbeiteten Verbindungen gruppriere ich nach Guareschi wie folgt:

- I. Amine: Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Äthyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Propyl-, Amyl-, Hexylamin, Neurin.
- II. Diamine: Äthylen- und Pentamethylendiamin.
- III. Hydramine: Cholin und Betain.
- IV. Guanidine: Methylguanidin.
- V. Amidosäuren: Amidovaleriansäure.
- VI. Pyridinderivate: Parvolin.

Die von mir aufgegebenen Reaktionen beziehen sich auf konzentrierte, wässrige, weinsaure Lösungen, da obige Stoffe in dieser Form nach dem heute allgemein angewandten Verfahren von Stas-Otto in praxi ausgeschieden werden. Als Reagenzien wurden gebraucht:

1. Die Gruppenreagenzien der Alkaloide (mit Ausschluß derjenigen, die Farbenreaktionen hervorrufen);
2. die Gruppenreagenzien derjenigen chemischen Klassen, zu denen die untersuchte Verbindung auf Grund deren Konstitution gehört;
3. Spezialreagenzien, deren Reaktion in der Literatur meinerseits vorgefunden wurde und welche auf eine brauchbare mikrochemische Reaktion Aussicht gaben.

Die Reagenzien unter 1 und 2 sollen die Grundlage für einen systematischen Gang der Analyse der betreffenden

Stoffe bilden; diejenigen unter 3 sollen zur Identifizierung der Stoffe, besonders in zweifelhaften Fällen, dienen.

Abkürzungen:

AuCl	Goldchlorid,
AuBr	Goldchlorid und Natriumbromid,
AuJ	Goldchlorid und Natriumjodid,
PtCl	Platinchlorid,
PtBr	Platinchlorid und Natriumbromid,
PtJ	Platinchlorid und Natriumjodid,
KBiJ	Kaliumwismutjodid,
KCdJ	Kaliumkadmiumjodid,
JJK	Jodjodkalium,
J	Alkoholische Jodlösung,
HgCl	Quecksilberchlorid,
KFeCN	Ferrocyankalium und Salzsäure,
MgP	Magnesiumacetat und Natriumphosphat,
UAc	Uranacetat,
PMo	Phosphormolybdänsäure,
PWo	Phosphorwolframsäure,
SiWo	Siliciumwolframsäure,
Pi	Pikrinsäure,
Ge	Gerbsäure,
PdCl	Palladiumchlorür,
KHgJ	Kaliumquecksilberjodid,
Nd.	Niederschlag,
L.	Länge,
B.	Breite.

I. Monamine.

Methylamin.

KBiJ orangegelbe, hexagonale Gebilde, am öftesten Platten von sechsseitiger Umgrenzung und sechsstrahlige Rosetten; Durchschnittsgröße 25 bis 35 μ , manchmal bis 100 μ , bei hexagonalen Platten oft zentraler Achsenaustritt (Fig. 1).

AuBr dunkelrote (manchmal gelblichrote) Krystalle, Fig. 2, durchschnittlich 50 μ ; gerade Auslöschung.

AuJ schwarze, undurchsichtige, rechtwinkelige, sechsseitige, kreuzförmige Krystalle, Fig. 3. Durchschnittsgröße 25 μ .

PtCl (Konz.) gelbe Krystalle von gerader Auslöschung, Größe bis 500 μ ; Fig. 4.

PtBr rote, lebhaft polarisierende, sechsseitige und rhombische Platten, oft kommen Prismen vor. Gerade Auslöschung. Durchschnittsgröße 50 μ .

PtJ schwarze, quadratische, vier- und sechseckige, undurchsichtige Täfelchen (10 μ). PtCl₄ soll in fester Form angewendet werden.

PMo weißer, amorpher Niederschlag neben mikrokristallinen vier- und sechsseitigen, miteinander verwachsenen Täfelchen (5 μ), Fig. 5.

PWo weißer, amorpher Niederschlag.

KFeCN amorpher, weißer Niederschlag, aber auch farblose, oft kreuzförmig verwachsene Prismen, 25 μ L., 5 μ B.

Pi (Konz.) gelbe, langgestreckte Platten und Krystalle, Fig. 6, bis 500 μ ; dichroitisch (hellgelb bis gelb), gerade Auslöschung.

UAc und PdCl gaben keine brauchbaren Reaktionen.

Mit JJK, J, KHgJ, SiWo, MgP, Ge, HgCl keine Reaktion.

Dimethylamin.

KBiJ liefert, im Überschuß gebraucht, hauptsächlich sechsseitige, selten rhombische Tafeln, Größe bis 50 μ (Fig. 7).

AuCl hellgelbe, sehr dünne (2 μ) Nadeln bis 50 μ , oft dendritisch und netzartig verwachsen; seltene sechseckige Platten; sehr leicht in Wasser löslich.

AuBr blutrote Krystalle (Fig. 8), bis 500 μ lang, 50 μ breit. Schiefer Winkel 57°. Gerade Auslöschung.

AuJ schwarze, quadratische, miteinander verwachsene Täfelchen (10 μ).

JJK lieferte mit der freien Base einen amorphen, beziehungsweise mikrokristallinen, pulverigen Niederschlag.

KHgJ lieferte mit der freien Base einen weißen, amorphen Niederschlag, der schnell gelb wurde und nachher sich löste.

PtCl (Konz.) Krystalle (Fig. 9), hellgelb, bis 100 μ , von gerader Auslöschung.

PtBr tiefrote, gewöhnlich einzelne Nadeln, durchschnittlich 120 μ lang, 5 μ breit.

PtJ amorpher, schwarzer Niederschlag, aber auch Nadeln, 20 μ lang, 2 μ breit, und seltene, quadratische Täfelchen.

PMo und PWo wie bei Methylamin.

SiWo schöne, glasglitzernde, sehr dicke Krystalle (Fig. 10), durchschnittlich 25°. Spitzer Winkel 71°.

KFeCN schwierig erhaltbare, farblose Krystalle (Fig. 11), durchschnittlich 60 μ ; spitzer Winkel 85°.

MgP amorph, neben rhombischen Prismen, bis 20 μ , nicht charakteristisch.

Pi (Konz.) langgestreckte, gelbe Tafeln.

HgCl farblose Tafeln und Prismen.

Chloranil liefert mit der freien Base feine, sehr dünne Nadeln, welche sich am liebsten an den Umrissen des Chloranilblättchens anlagern; auch auf der Oberfläche des Blättchens sind dickere, dunklere Nadeln sichtbar, bis 15 μ lang, bis 2 μ breit (Fig. 12).

Ge, UAc und J liefern nicht charakteristische Reaktionen.

PdCl, KCdJ, CdJ₂, wie auch die von Vincent¹ vorgeschlagenen Reagenzien, und zwar: Chromi-, Ferri-, Cobaltchlorid, Nickelsulfat, Bleinitrat, Cadmiumbromid, Stanno- und Cuprichlorid, gaben mit Dimethylamintartrat keine brauchbaren mikrochemischen Reaktionen.

Trimethylamin.

KBiJ rote und rotbraune, sehr oft sechsseitige, längliche Krystalle, die kleiner sind als die bisher durch KBiJ erhaltenen (Fig. 13). Diese Krystalle erreichen eine Größe bis 20 μ . Oft entsteht ein amorpher Niederschlag, von welchem sich leichte, sechsseitige, sternartige Krystalle losreißen, um nach einigen Minuten zu verschwinden. Manchmal entstehen Prismen (40 μ lang, 5 μ breit).

¹ C. Vincent, Notes sur les réactions produites sur la diméthylamine aqueuse sur les dissolutions métalliques. Bull. de la soc. chim. de Paris, 33, 156.

AuCl wenig charakteristische, gelbliche Dendrite.

AuBr purpurrote Nadeln (20 μ), sehr oft zu dreien verwachsen, auch Krystalle von dreieckigem Querschnitt (Fig. 14). Manchmal Tafeln und blätterähnliche Gebilde.

AuJ schwarze, krystallinische Gebilde (Fig. 15).

JJK gelbbrauner, amorpher Nd.

J gelbbraune Tropfen oder dunkler, amorpher Nd.

KHgJ farblose, flügelartige Gebilde (Fig. 16), gerade Auslöschung, 60 bis 70 μ .

PtCl gelbe, quadratische oder sechsseitige Tafeln.

PtBr roter, mikrokrystallinischer Niederschlag, manchmal Gebilde der Fig. 14.

PtJ schwarzer, nicht charakteristischer Nd.

PMo hauptsächlich amorph, selten Nd. der Fig. 5.

PWo weiß, amorph.

SiWo hauptsächlich amorph, selten mikrokrystallinisch.

Pi hellgelbe Nadeln und Prismen, 15 μ L., 5 μ B.

HgCl farblose Prismen und Tafeln, recht- und schiefteckig.

KCdJ Stäbchen bis 25 μ .

NaJ+KNO₂ dunkler, amorpher Nd.

Mit KFeCN+HCl, MgP, UAc, PdCl, Chlorjod, Chloranil, CdCl₂, SnCl₄, CuCl₂, Al(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Ge und (COOH)₂ unbrauchbare Reaktionen.

Äthylamin.

KBiJ im Überschuß Stäbchen (Fig. 17), rhombische Gebilde, 20 μ .

AuCl Nadeln parallel verwachsen, 20 μ ; gerade Auslöschung. Dichroismus (gelb und hellgelb).

AuBr hauptsächlich Nadeln und rhombische Gebilde (Fig. 18) roter Farbe. Größe bis 70 μ . Gerade Auslöschung. Schiefer Winkel der Plättchen 63°.

AuJ schwarzer, krystallinischer Nd., oft rhombische Krystalle, seltener sechsseitige, bis 15 μ .

JJK amorpher, dunkler Nd.

PtCl (Konz.) gelbe Krystalle (Fig. 19) bis 1000 μ ; oft Nadeln.

PtBr rote Gebilde (Fig. 20), bis 100 μ . Schiefer Winkel der Prismen 63°; gerade Auslöschung.

PtJ dünne schwarze Stäbchen (15 μ L., 2 μ B.), oft sternartig verwachsen.

PMo hauptsächlich krystallinisch (Fig. 5), wenig amorph.

PWo weißer, amorpher Nd.

Pi (Konz.) gelbe, flache Gebilde (Fig. 21) bis 1000 μ ; manchmal rechteckige Tafeln und Sterne.

KHgJ, SiWo, KFeCN, UAc, PdCl, HgCl, Ge, Chloranil keine brauchbaren Reaktionen.

Diäthylamin.

KBiJ roter Nd., gewöhnlich Stäbchen 100 μ L., 10 μ B., selten rhombische Gebilde.

AuBr lange (600 μ), aber dünne (10 μ), gelbbraune Nadeln und Prismen.

AuJ schwarze, nadelförmige und netzartige Gebilde; quadratische Tafeln.

PtCl hellgelbe, manchmal grüngelbe Prismen und x-förmige Gebilde, 200 μ L., 10 μ B.

PtBr gelbe und braune Nadeln (500 μ L., 5 μ B.).

PtJ wie bei PtBr, jedoch kleiner, aber dunkler.

PMo amorpher und mikrokrystallinischer, weißer Nd.

PWo amorpher, weißer Nd.

SiWo weiße Nadeln, kreuzförmig verwachsen (25 μ L., 2 μ B.).

Pikrolonsäure in alkoholischer Lösung gelblichgrüner Nd., der in Nadeln und Prismen von schöner Fluoreszenz (20 μ L., 2 μ B.) übergeht.

PdCl, MgP und Pi keine brauchbare Reaktion.

KFeCN, UAc, Ge, Chloranil, HgCl reagieren nicht.

Triäthylamin.

KBiJ amorph. Bei Umkehrung der Reihenfolge der Reagenzien Tropfen, die schnell in Nadeln (bis 30 μ) übergehen, welche sternartig verwachsen sind (Fig. 22).

AuCl flache, gelbe Krystalle (Fig. 23) von gerader Auslöschung.

AuBr braunroter Nd., teilweise amorph, teilweise kristallinisch wie Fig. 23.

AuJ schwarzer Nd., anfangs amorph, auch Tropfen, später kristallinisch (dreieckiger, auch sternförmiger Querschnitt).

JJK amorpher Nd. oder Tropfen.

PtCl gelbe, sechsseitige Tafeln, zu vier verwachsen, auch quadratische Tafeln.

PtBr rote, quadratische Tafeln und Blätter bis 15 μ . Gerade Auslöschung (Fig. 24).

PtJ schwarzer, anfangs amorpher Nd., welcher in Sterne und Stäbe übergeht.

KFeCN quadratische und schiefwinkelige Platten, Prismen von gerader Auslöschung (Fig. 25).

Pi (Konz.) gelbe Nadeln, bis 100 μ , sternartig verwachsen.

J, KHgJ, PMo, PWo, SiWo, UAc keine brauchbare Reaktion.

PdCl, Ge, HgCl, Chloranil keine Reaktion.

Normaler Propylamin.

KBiJ orangerote Säulen und Tafeln von 10 bis 50 μ (Fig. 26); gerade Auslöschung; spitzer Winkel der Tafeln 70°.

AuBr ziegelrote Nadeln, 700 μ L., 15 μ B., Tafeln gewöhnlich quadratisch (bis 200 μ), teils gerade, teils schiefe (selten) Auslöschung. Auslöschungswinkel 77° (Fig. 27).

Pi (Konz.) Tropfen, selten gelbe Tafeln.

PtCl (Konz.) gelbe, lange (600 μ), aber dünne (20 μ) Nadeln.

PtBr rotbraune Nadeln und rechtwinkelige Tafeln.

PtJ schwarze (manchmal violettbraune) Sechsecke, polyedrische Gebilde, Sterne bis 50 μ (Fig. 28).

JJK, J keine brauchbaren Reaktionen.

PMo, PWo, Ge weiße, amorphe Nd.

KHgJ, Chloranil, KFeCN, MgP, UAc, PdCl, HgCl, SiWo reagieren nicht.

Isobutylamin.

KBiJ dasselbe mikroskopische Bild wie beim Propylamin.

AuBr rote Nadeln, sternartig verwachsen, 500 μ L., 15 μ B.

AuJ siehe Propylamin.

JJK amorpher Nd.

PtCl (Konz.) gelbe Nadeln, 50 μ L., 5 μ B., und Netze mikrokristallinischer Gebilde, welche in große, quadratische Tafeln übergehen.

PtBr rotbraune Nadeln (500 μ L., 15 μ B.) und rechtwinkelige Tafeln (50 μ).

PtJ violett-schwarze Tafeln (50 μ), Fig. 29.

PMo kreuzartige, farblose, polarisierende Krystalle.

PWo teilweise amorpher, teilweise kristallinischer Nd. (15 μ), Fig. 30.

HgCl (Konz.) farblose Nadeln (150 μ L., 10 μ B.).

Pi gelbe, schiefe Tafeln.

J, UAc und Ge keine brauchbare Reaktion.

SiWo, MgP, PdCl, Chloranil keine Reaktion.

Isoamylamin.

KBiJ nadelartige und baumartige, ziegelrote Gebilde, selten rhombische Krystalle vom spitzen Winkel 53°; 25 μ .

AuCl gelbe, rechteckige Tafeln, welche Konglomerate bilden; 50 μ . Gerade Auslöschung (Fig. 31).

AuBr rote Nadeln, quadratische Tafeln zu vier verwachsen; zweiachsige Achsenbilder; gerade Auslöschung (Fig. 32).

AuJ schwarze, manchmal tiefblauviolette, quadratische Tafeln (50 μ).

PtCl wie AuCl.

PtBr wie AuBr; es kommen auch viereckige Tafeln vor.

AuJ granatschwarzer, hauptsächlich amorpher Nd.; seltene Nadeln und Tafeln.

JJK neben einem braunen, amorphen Pulver sechsseitige Sterne, die aus Nadeln oder Platten zusammengesetzt sind (10 μ).

KHgJ, PMo, PWo, SiWo weiße, amorphe Nd.

PdCl brauner, amorpher Nd.

MgP, UAc, Pi, Ge, HgCl, Chloranil keine Reaktion.

Alkoholische Pikrolonsäurelösung grünliche, sternartig verwachsene Nadeln (10 μ).

Hexylamin.

AuCl gelbe Nadeln und krystallinische, dichte Konglomerate.

AuBr ziegelrote Tafeln, reihenweise verwachsen bis 30 μ , gerade Auslöschung (Fig. 33).

AuJ braune Tropfen, die in violettschwarze Stäbe übergehen.

PtCl wie AuCl.

PtBr hellrote Tafeln, am öftesten vereinzelt, bis 10 μ .

PtJ braunschwarze Nadeln, miteinander verwachsen.

KHgJ, PWo weißer, amorpher Nd.

KBiJ rotbraune, zigarrenförmige Stäbchen, 10 μ L.

Pi (Konz.) amorpher, gelber Nd.

PMo amorpher, weißer Nd., aus welchem feine Nadeln sich ausscheiden, gelblichgrün, miteinander verwachsen, 25 μ L., 1 μ B.

SiWo gelblicher, amorpher Nd.

PdCl orangegelbe, dünne Plättchen bis 50 μ .

UAc, HgCl, KCdJ, Ge reagieren nicht.

Neurin.

KBiJ amorpher, roter Nd.

AuCl gelber, amorpher Nd.

AuBr roter, amorpher Nd.

AuJ schwarzer, amorpher Nd.

JJK dünne, braune, sternartig verwachsene Nadeln, die nicht polarisieren.

J dunkle Tropfen.

HgKJ und PWo gelbbrauner, amorpher Nd.

PMo amorpher Nd., neben den Gebilden der Fig. 5.

PtCl gelber, amorpher Nd.

PtBr roter, amorpher Nd.

PtJ brauner, amorpher Nd.

SiWo weißer, gelatinöser Nd.

PdCl amorpher, brauner Nd.

MgP, UAc, Ge keine Reaktion.

Pi mit dem Neurintartrat ein amorphes, beziehungsweise mikrokristallinisches Pulver. Die freie Base liefert hingegen einen schön kristallinen Nd., der aus kleinen ($5\ \mu$), rhombischen und quadratischen Gebilden besteht.

$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ keine brauchbare Reaktion.

Chloranil reagiert mit dem Tartrat nicht; die freie Base erzeugt auf den Chloranilblättchen rote, rhombische Zeichnungen (Fig. 34, *a*); nach einer kurzen Weile verschwindet diese Zeichnung und es kommen viele grüne Stäbchen und Nadeln, sternartig verwachsen, zum Vorschein (Fig. 34, *b*).

II. Diamine.

Äthylendiamin.

Weinsäure scheidet Krystalle der Fig. 35 aus. $300\ \mu$ L., $100\ \mu$ B. Gerade Auslöschung.

KBiJ dünne, braune Stäbchen, nie Tafeln. $100\ \mu$ L., $2\ \mu$ B.

AuCl gelbe Krystalle bis $50\ \mu$ (Fig. 36).

AuBr feurigrote Tafeln, deren spitzer Winkel 88° beträgt; schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 57° .

AuJ schwarzer, kristallinischer Nd. und kleine, dünne Stäbchen.

JJK brauner, amorpher Nd.

KHgJ anfangs Tropfen, die in Krystalle der Fig. 37 übergehen. Die Tafeln sind kettenartig verbunden. Größe bis $100\ \mu$. Spitzer Winkel der Tafeln 78° . Gerade Auslöschung.

PtCl gelbe Pyramiden und Tafeln.

PtBr schiefe, gelbe Tafeln bis $15\ \mu$, Auslöschung längs der Diagonale.

PtJ schwer kristallinischer Nd. (Fig. 38).

PMo weißer, mikrokristallinischer und amorpher Nd.

PWo weißer, amorpher Nd.

SiWo schön kristallinischer und lichtbrechender Nd. (Fig. 39). Größe bis $50\ \mu$. Schiefer Winkel der Tafeln 81° . Auslöschung der Tafeln längs der Diagonale; Auslöschungswinkel gegenüber den Stäbchen 55° .

PdCl liefert in Gegenwart von viel HCl kleine, ziegelrote Tafeln.

Pi gelbe, dünne Nadeln, auch Tafeln, rhombische Gebilde, gerade Auslöschung.

Ge gelber, amorpher Nd.

KCdJ, HBr, CuCl_2 , J, KJ und NaNO_2 liefert keine brauchbaren Resultate.

KFeCN, MgP, UAc, HgCl, Chloranil und CoCl_2 reagiert nicht.

Pentamethyldiamin.

KBiJ liefert lange (100μ L., 10μ B.), rote Nadeln (Fig. 40). Nie waren Tafeln sichtbar. Die Stäbchen sind oft zusammengewachsen. Gerade Auslöschung. Diese Krystalle sind wenig beständig.

PtCl gelbe Krystalle (Fig. 41), 30μ L., 15μ B. Gerade Auslöschung.

PtBr rote Krystalle (Fig. 42), Größe bis 30μ ; teils gerade, teils schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 11° ; seltene, zweiachsige Achsenbilder.

PtJ braunschwarze Krystalle (Fig. 43), oft mit hellerem Rande.

JJK im Überschuß braune Stäbchen, 10μ L., 5μ B., schwach polarisierend.

AuCl große (bis 500μ), dichroistische, gelbe Platten von rhombischem, sechsseitigen und trapezartigen Querschnitt (Fig. 44). Teils gerade, teils schiefe Auslöschung; Auslöschungswinkel 28° .

AuBr feurigrote Krystalle von hexagonalem und kubischen Querschnitt (Fig. 45). Die Sechsecke sind oft abgerundet, oft liegen sie aufeinander und verbinden sich zu Rosetten. Größe 50μ . Schiefer Winkel der Tafeln 88° . Teils gerade, teils schiefe Auslöschung. Auslöschungswinkel 13° .

AuJ schwarze, reguläre Sechsecke (25μ) neben länglichen, charakteristischen Gebilden bis 500μ L., 50μ B. (Fig. 46).

PMo und SiWo mikrokrystallinischer, auch amorpher Nd.

PWo, KFeCN und UAc weißer, amorpher Nd.

MgP schiefe Tafeln neben amorphem Nd.

PdCl brauner, amorpher Nd.

Pi gelbe, flache Platten, 500 μ L., 50 μ B., oft verwachsen. Schiefe Auslöschung. Auslöschungswinkel 14° (Fig. 47).

Chloranil reagiert mit dem Tartrat nicht; nach Zugabe von NaOH scheiden sich grünlichblaue Nd. aus, die an den Chloranilblättchen hängen. Durch Zugabe von Alkohol erhält man spitze, grüne Nadeln, die ein dickes Netz mit jenen braunen Nadeln geben, welche NaOH selbst mit Chloranil erzeugt.

KHgJ, HgCl, KCdJ, Chlorjod keine brauchbare Reaktion.
Ge reagiert nicht.

III. Hydramine.

Cholin.

KBiJ rotbraune Stäbchen, sechsseitige Tafeln, Rosetten, welche das polarisierte Licht nicht durchlassen. Größe 15 μ .

AuCl reine, gelbe Krystalle, kreuzartig verwachsen. 10 μ (Fig. 48).

AuBr roter, nicht charakteristischer Nd.; manchmal Sechsecke.

AuJ schwarzer, amorpher Nd.

JJK brauner, selten krystallinischer, gewöhnlich amorpher Niederschlag.

PtCl mikrokrystallinisches Pulver, neben quadratischen Tafeln (5 μ).

PtBr roter, amorpher Nd.

PtJ schwarzer, amorpher Nd.

PMo gelblicher, amorpher Nd., neben Stäbchen, quadratischen und sechsseitigen Täfelchen. Bei Umkehrung der Reagenzienordnung kreuzartige Gebilde.

PWo weißer, amorpher Nd., manchmal nichtpolarisierende, krystallinisch ausschauende kleine Gebilde.

SiWo gelblicher Nd., anfangs amorph, später — besonders bei Umkehrung der Reagenzienfolge — erscheinen Stäbchen, rhombische Tafeln und manchmal Gebilde der Fig. 49 von gerader Auslöschung.

KHgJ, KFeCN keine brauchbare Reaktion.

MgP, UAc, Ge reagieren nicht.

PdCl braunes, amorphes Pulver.

Pi nicht charakteristische, gelbe Stäbchen, 50 μ L., 15 μ B.

HCl farblose Gebilde der Fig. 50, bis 20 μ , schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 39°.

KCdJ nicht polarisierende Gebilde der Fig. 51. Größe bis 50 μ .

Chloranil schwache, rhombische Zeichnung an den Chloranilblättchen; nachher treten blaue, dornartige Nadeln hervor. An der Umrandung der Chloranilblättchen erscheinen braune Nadeln.

J und NaJ+KNO₂ amorpher, schwarzer Nd.

Betain.

KBiJ bei Umkehrung der Reagenzienfolge rote, dünne Nadeln, die in Stäbe und rhombische Täfelchen übergehen. Schiefer Winkel 78°, Größe 20 μ .

AuCl gelbe Krystalle (Fig. 52), gerade Auslöschung, Größe 30 μ .

AuBr rotbraune, quadratische, kreuzförmige, sternartige Gebilde, Größe 5 μ .

AuJ schwarzer, amorpher Nd.

JJK und J amorpher, brauner Nd.

KHgJ amorpher Nd., der in rechteckige Tafeln (15 μ) und Stäbe übergeht.

PtCl (Konz.) gelbe Tafeln und Gebilde der Fig. 53, bis 50 μ , die das polarisierte Licht nicht durchlassen.

PtBr rote, quadratische Tafeln (10 μ), lassen gleichfalls das polarisierte Licht nicht durch.

PtJ schwarze Tafeln und Rhomben (5 μ).

PMo mikroskopisches Bild Fig. 5, neben amorphem Nd.

PWo weißer, amorpher Nd.

SiWo amorpher, weißer Nd., der in Krystalle von rhombischem und tafelartigen Querschnitt übergeht. Gerade Auslöschung 10 bis 15 μ .

KFeCN und HCl Krystalle der Fig. 54, bis 50 μ .

MgP, UAc, PdCl, Pi, Ge, HgCl, Chloranil reagieren nicht.

KCdJ nicht brauchbare Reaktion.

IV. Guanidine.

Methylguanidin.¹

KBiJ anfangs mikrokristallinischer Nd., nachher entstehen, besonders am Rande des Tropfens, orangerote Tafeln, Nadeln bis 200 μ L., 10 μ B.; teils gerade, teils schiefe Auslöschung (Fig. 55).

AuCl gelbe Stäbe, 400 μ L., 15 μ B., schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 15°.

AuBr braunrote, längliche und quadratische Gebilde, 30 μ . Die länglichen löschen längs der Prismenkante aus, die quadratischen längs der Diagonale (Fig. 56).

AuJ schwarzer, amorpher Nd., auch quadratische Tafeln bis 5 μ .

KHgJ, PWo weißer, amorpher Nd.

PtCl gelbe, rechtwinkelige Tafeln und Prismen, 70 μ L., 10 μ B.

PtBr roter, mikrokristallinischer Nd., Tafeln der Fig. 57, Nadeln. Gerade Auslöschung.

PtJ schwarze Tafeln, 5 μ .

PMo amorpher, auch mikrokristallinischer Nd.

SiWo, KFeCN, Ge, HgCl, KCdJ, Chloranil, AgNO₃ reagieren nicht.

UAc, alkoholische Pikrolonsäure, MgP keine brauchbare Reaktion.

PdCl brauner, amorpher Nd.

Pi charakteristische Gebilde der Fig. 58, gelblichgrün, bis 500 μ L., 40 μ B.; schiefe Auslöschung, Auslöschungswinkel 17°.

V. Amidosäuren.

α -Amidovaleriansäure.

Folgende Gruppenreagenzien ergaben keine Reaktion: AuCl, AuBr, AuJ, PtCl, PtBr, PtJ, KCdJ, KBiJ, JJK, PMo, PWo, SiWo, Ge, KHgJ, Pi, UAc.

¹ Es wurde Methylguanidinnitrat mit einem Überschuß von Weinsäure zur Reaktion verwendet.

Von den Spezialreagenzien, und zwar von den Salzen der Schwermetalle gaben keine brauchbare Reaktion: AgNO_3 , HgCl_2 , CdCl_2 .

CuCl_2 gab makroskopisch blaue, mikroskopisch farblose Nadeln, die miteinander verwachsen waren, bis 20μ .

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ weißer, krystallinischer, nicht charakteristischer Nd.

VI. Pyridinderivate.

Parvolin.

Weinsäure liefert gelbliche Stäbchen von gerader Auslöschung, schwer löslich in Wasser.

KBiJ rotbrauner Nd. (Fig. 59); am Rande des Tropfens entstehen vereinzelt und verwachsene Nadeln (*a*), 50μ L. 30μ B. Wird das Parvolintartrat vor Zugabe des KBiJ erwärmt, so erhält man kurze, dicke Gebilde (*e*) von gerader Auslöschung. Die Zugabe von HCl (wie bei Pyridin) liefert Sterne (*b*), die bei genügender KBiJ-Anwesenheit dicker werden (*d*); deren Teile haben die Form (*c*). Nie wurden Tafeln wie beim Pyridin erhalten.

AuCl hellgelbe Nadeln, gewöhnlich sehr dünn und miteinander (in Gegenwart von HCl) verwachsen, wie in Fig. 60. Es entstehen auch sehr oft, besonders am Rande des Tropfens, Tafeln von schiefer Auslöschung, Auslöschungswinkel 68° , anscheinend monoklin. Größe 50μ .

AuBr liefert dasselbe Bild, aber rot.

AuJ es kommen in schwarzer Farbe die Formen der Fig. 61 zum Vorschein.

JJK, J, KHgJ, Chlorjod amorpher, dunkler Nd.

NaJ und KNO_2 helle, sehr dünne Nadeln, bis 100μ , spinnwebartig verwachsen, dichroistisch.

PtCl hellgelber Nd. (Fig. 62). Die Prismen treten vereinzelt auch sternartig verwachsen vor. L. bis 600μ , B. bis 30μ . Das Reiben mit einem Platindraht ruft die Reaktion schneller hervor. Anscheinend monoklin. Auslöschungswinkel 68° . Ähnlich reagiert PtBr. Die Krystalle sind kürzer, aber dicker.

PtJ schwarzer, amorpher Nd., der durch Erwärmen rhombische Tafeln liefert. Größe $5\ \mu$ (Unterschied des Bildes im Verhältnis zu Pyridin).

PMo, PWo, SiWo, Ge gelber, amorpher Nd.

MgP, UAc, Chloranil, CuCl_2 reagieren nicht.

KFeCN+HCl gelbe Rhomben, Tafeln (Fig. 63). Das Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Nach einigen Minuten zerfließen die Krystalle, die übrigens denen, welche Pyridin liefert, ähnlich sind. Größe $25\ \mu$. Schiefe Auslöschung.

PdCl liefert nur schwierig brauchbare Reaktion. Diese wird manchmal erzielt, wenn der Probetropfen mit HCl erwärmt wird und PdCl_2 in fester Form zugegeben wird; man erhält zuweilen lange, charakteristische, gelbe, dicke Nadeln (Fig. 64), welche sich neben dem nicht gelösten PdCl_2 gruppieren. L. bis $350\ \mu$, B. bis $15\ \mu$, optisch negativ.

HgCl farblose Sterne und Dendrite ($50\ \mu$), mit HCl angesäuert, schiefwinkelige Prismen von gerader Auslöschung. Mit HgCl_2 und NaJ wurde die für Pyridin charakteristische Reaktion nicht erhalten.

KCdJ liefert Tropfen.

Pi dendritische Gebilde bei gewöhnlicher Temperatur. Wird das Parvolintartrat vorher erwärmt, entstehen dünne Stäbchen ($25\ \mu$), die einzeln oder verwachsen auftreten.

Zweiter Teil.

In diesem Teile sollen diejenigen Alkaloide vom Standpunkt der mikrochemischen Analyse besprochen werden, die von Behrens nicht berücksichtigt worden sind. Es sollen jedoch nicht alle fehlenden Alkaloide hier behandelt werden, sondern diejenigen, die Baumert in der neuesten Auflage seiner gerichtlichen Chemie als diejenigen bespricht, welche öfters in der Praxis vorkommen. Für die weinsauren Lösungen dieser Stoffe wurden die im ersten Teile dieser Studien angeführten Reagenzien gebraucht. Die erreichten Resultate sind nur teilweise befriedigend; nur wenige Alkaloide gaben charakteristische Krystalle. Bei den nichtkrystallinischen Nieder-

schlagen habe ich deren mikroskopisches Bild aufgegeben, und zwar nebst der Farbe (unter dem Mikroskop) das äußere Aussehen, und zwar ob gelatinös, erdig usw., trotzdem ich derartige Resultate vom Standpunkt der mikrochemischen Analyse als negativ betrachte. Wenn dies dennoch geschehen ist, so liegt deren Ursache darin, daß diese Angaben sowohl zur Unterscheidung der Alkaloide untereinander, wie auch von den meistens krystallisierten Verbindungen des ersten Teiles dienlich sein können.

Bearbeitet wurden von den Pflanzenalkaloiden von bekannter Konstitution: Pilokarpin, Piperin, Koniin, Konhydrin, Pseudokonhydrin, Hyoscin; von den Pflanzenalkaloiden von unbekannter Konstitution: Kornutin, Ergotinin, Colchicin, Emetin, Lobelliin, Solanin, Solanidin, Chelidonin, Chelerythrin, Sanguinarin; von den Glykosiden: Strophantin und Digitalin; von anderen Bitterstoffen: Pikrotoxin, Santonin.

Pilokarpin.

AuCl gelbe Tropfen, die nach längerer Zeit in dünne Nadeln übergehen.

AuBr braune Tropfen, die gleichfalls in Nadeln von gerader Auslöschung übergehen.

AuJ dasselbe wie bei AuCl und AuBr; rotbraune bis schwarze Farbe des Nd. Manchmal treten diese Nd. zu sehr schönen Dendriten zusammen.

PMo, PWo, SiWo erdig-gelber, amorpher Nd.

Ge dunkler, kompakter Nd.

HCl, NH₃, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH keine Ausscheidung, KHgJ, KCdJ, HgCl dunkler, amorpher Nd.

Pi gelbe Tropfen.

JJK ziegelgelbe Tropfen.

BrBrNa gelblich-grünes Pulver.

KBiJ roter, amorpher Nd.

Piperin.

JJK brauner, amorpher Nd.

KBiJ ziegelroter, amorpher Nd.

SiWo weißer, amorpher Nd.

Alle anderen, von mir stets angeführten und gebrauchten Reagenzien gaben keine Fällungen.

Koniin.

Die Mikrochemie dieses Alkaloids wurde teilweise von Behrens angegeben. Ich habe diejenigen mikrochemischen Reaktionen des Koniins studiert, welche das Unterscheiden des Koniins vom Leichenkoniin ermöglichen könnten. Da Leichenkoniin das Cadaverin enthält, welches nach Ladenburg¹ mit dem Pentamethylendiamin identisch ist, könnte der Vergleich des mikrochemischen Bildes beider Substanzen zur Differenzierung beider Stoffe führen. Tatsächlich liefern diese Stoffe dieselben makrochemischen Reaktionsprodukte, die mikrochemisch ganz verschieden sind.

Reagens	Koniin	Cadaverin
KBiJ (gewöhnliche Reagenzienfolge)	amorph	Nadeln und Stäbchen
KBiJ (verkehrte »)	rhombisch	nie rhombisch
PtCl	Tropfen	Krystalle der Fig. 41
PtJ	Tropfen	Krystalle der Fig. 46
Chloranil	Rauten, spitzig	nie rautenförmige Gebilde
Pi.....	Tropfen	Tafeln, Fig. 47

Konhydrin.

AuCl, KHgJ keine brauchbare Reaktion.

AuBr rote, kreuzartig verwachsene Krystalle, dreieckige Tafeln; rhombische Tafeln von spitzem Winkel 64°. Gerade Auslöschung (Fig. 65).

AuJ schwarzer, amorpher Nd., der in Krystalle der Fig. 66 übergeht. Größe bis 150 μ .

PtCl rechteckige, gelbe Krystalle, 400 μ L., 15 μ B., gerade Auslöschung, Fig. 67.

PtBr anfangs amorph, später Krystalle bis 100 μ , dendritisch verwachsen; manchmal dreieckige Tafeln, auch braune Tropfen.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 2555.

PtJ tiefbrauner, amorpher Nd. und Tropfen, welche recht schnell in Krystalle (Fig. 68) übergehen.

PMo, PWo, UAc weißer, amorpher Nd.

SiWo anfangs amorpher, später mikrokrystallinischer Nd. Größe bis 5 μ .

Ge, Pi, KFeCN, HgCl, PdCl, KCdJ, Pikrolonsäure reagieren nicht.

KBiJ anfangs amorph, später krystallinisch, ohne charakteristische Formen. Bei umgekehrter Reagenzienfolge gleichfalls anfangs amorpher Nd., der diejenigen Krystallformen annimmt, die an Koniin erinnern. Größe bis 50 μ . Gerade Auslöschung. Fig. 69.

JJK brauner, amorpher Nd.

Chloranil reagiert mit dem Tartrat nicht; nach Zugabe von NaOH färbt sich die Flüssigkeit violett.

J amorpher, schwarzer Nd.

Pseudokonhydrin.

AuCl gelbe Tropfen.

AuBr rotbraune Tropfen, die nach sehr langer Zeit in Säulen von 1000 μ L. und 50 μ B. übergehen.

AuJ schwarzer, amorpher Nd.

PtCl gelbe Tropfen.

PtBr amorpher, dunkler Nd. und Tropfen.

PtJ schwarze Tropfen.

PMo, PWo gelblicher, amorpher Nd.

SiWo mikrokrystallinischer, weißer Nd.

Pi, KCdJ, PdCl, KFeCN, Pikrolonsäure, Chloranil, KHgJ reagieren nicht.

KBiJ bei umgekehrter Reagenzienfolge anfangs Tropfen, die zuweilen in Krystalle der Fig. 70 übergehen.

NaJ + H₂O₂ gelbe Tropfen.

JJK braunschwarzer, amorpher Nd. und Tropfen.

NH₃ schöne, amorphe, rhombische Tafeln (Fig. 71). Gerade Auslöschung. Größe 250 μ .

NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ keine Ausscheidung.

Hyoscin.

AuCl gelbe Dendrite, 50 μ L., 15 μ B. (Fig. 72).

AuBr Krystalle schön verwachsen, gelber, roter und brauner Farbe, bis 500 μ , gerade Auslöschung (Fig. 73).

AuJ schwarzer, anfangs amorpher, nachher krystallinischer Nd.

PtCl gelbgrüne Nadeln, strauchartig verwachsen.

PtBr gelbe, rote und braune Dendrite, rhombische und sechsseitige Tafeln, 25 μ . Teils gerade, teils schiefe Auslöschung (Fig. 74).

PtJ amorpher und mikrokrystallinischer Nd.

PMo gelblichbrauner, amorpher Nd.

PWo und SiWo gelatinöser, farbloser Nd.

Pi gelber, amorpher Nd., nach dem Erwärmen nicht charakteristische Prismen, 100 μ L., 25 μ B.

Ge, KCdJ weißer, amorpher Nd.

BrBrNa gelber, amorpher Nd., nach dem Erwärmen Tropfen, nachher schön polarisierende, sternartig verwachsene Nadeln von 25 μ L. und 1 μ B.

KBiJ ziegelrotes, mikrokrystallinisches Pulver.

JJK roter, amorpher Nd.

KHgJ dunkler, amorpher Nd.

HgCl keine brauchbare Reaktion.

UAc und Chloranil reagieren nicht.

NH₃ gelber, amorpher Nd.

NaOH farblose Tropfen.

NaHCO₃ und Na₂CO₃ weißer, amorpher Nd., auch Tropfen.

Kornutin.

PtCl, PtBr, PtJ, AuBr, AuJ dunkle, amorphe Nd.

BrBrNa und JJK feine, gelbe, amorphe Nd.

Keine Reaktion wurde erhalten mit AuCl, PMo, PWo, SiWo, Ge, Pi, KHgJ, KCdJ, KBiJ, HgCl, UAc, NH₃, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃.

Tabellarische Zusammenstellung der mikrochemischen Reaktionen einiger Alkaloide (amorpher Nd.).

Reagens	Emetin	Lobelliin	Solanin	Solanidin	Ergotinin	Sanguinarin	Colchicin
AuCl	gelb	gelb — später Tropfen	—	gelb	gelblich	orange	gelb 1
AuBr	rot	orange gelb	orange	gelbrot	gelb	»	ziegelrot
AuJ	braun	gelbbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun	braun
PtCl	gelb	gelb	gelblich	gelb	gelblich	gelb	gelb
PtBr	chokolade	gelborange	orange gelb	gelbrot	gelb	orange	ziegelrot
PtJ	ziegelrot	ziegelrot	orangerot	ziegelrot	ziegelrot	braunrot, auch Tropfen	»
KHgJ	schmutziggelb	schmutziggelb	weiß	gelb	dunkelgelb	orange	—
Pi	gelblichgrün	gelblichgrün	gelblichgrün	gelblichgrün	gelblichgrün	»	—
Ge	dunkelgelb	dunkelgelb	weiß	gelb	weiß	gelb	weiß
PMo	gelblich	gelbbraun	gelblich	gelblich	hellgelb	orange	gelb
PWo	—	hell	farblos	»	»	»	»
SiWo	gelblich	farblos	gelatinös	»	»	»	»

HgCl	dunkelgelb	weiß	—	gelb	dunkel	orange	—
KCdJ	gelblich	»	—	»	»	gelb	—
JJK	ziegelgelb	gelb	gelb	gelbbraun	ziegelrot	braunrot	—
UAc	dunkel	—	—	weiß	gelb	orange	—
NaOH	gelb	weiß	weiß	»	weiß	weiß	—
Na ₂ CO ₃ . . .	»	»	»	»	»	»	weiß
NaHCO ₃ . . .	»	»	»	»	»	»	—
NH ₃	»	»	—	»	»	»	weiß
BrBrNa . . .	»	—	gelblich	gelbgrün	gelb	orange	gelb
		HCl in Gegenwart von Alkohol: gelber Nd., beziehungsweise Tropfen.			Oft sechsseitige Knoten in den Nd.	HCl gelblich-braune Nadeln, 15 μ L., 1 μ B.	
		K ₂ Cr ₂ O ₇ gelber Nd.					

1 Trotz eines Überschusses von AuCl₃ und HCl.

Chelidonin.

AuCl amorpher, gelber Nd.; nach Zugabe von Alkohol und HCl rote, schön polarisierende Nadeln.

AuBr orangeroter, amorpher Nd.

AuJ brauner, amorpher Nd.

PtCl gelber, anfangs amorpher Nd., der in Säulen von 500 μ L. und 25 μ B. übergeht.

PtBr roter, amorpher Nd.

PtJ braunschwarzer, amorpher Nd.

PMo gelbbrauner, amorpher Nd.

PWo und SiWo heller, mikrokristallinischer Nd.

Pi und Ge gelbbrauner, amorpher Nd.

HCl schöne, sechseckige Tafeln, 25 μ , gerade Auslöschung (Fig. 75).

KBiJ, JJK roter, amorpher Nd.

KCdJ, HgCl, UAc weißer, amorpher Nd.

KHgJ, NH₃, NaOH dunkler, amorpher Nd.

Na₂CO₃, NaHCO₃ weißer, amorpher Nd., der langsam in gläserne Tafeln von 25 μ Größe übergeht.

HNO₃ scheidet Stäbchen aus, 20 μ L., 5 μ B., baumartig, auch sternartig verwachsen.

Chelerythrin.

AuCl orangeroter, amorpher Nd.

AuBr roter, amorpher Nd.

AuJ rotbrauner, amorpher Nd.

PtCl, PtBr, PtJ neben einem gelben, amorphem Nd. kleine Nadeln. Alkohol und HCl sind ohne Einfluß auf die Kristallisation.

PMo orangeroter, fester, amorpher Nd.

PWo und SiWo gelber, gelatinöser Nd.

Ge, Pi gelber, amorpher Nd.

HCl kleine Nadeln bis 50 μ L., 1 μ B., zitronengelb; am Rande des Tropfens sammeln sie sich am ehesten; sind auch sternartig verwachsen.

KHgJ brauner, amorpher Nd.

UAc gelber, amorpher Nd.

JJK braune Nadeln nebst amorphem Nd.
KBiJ rotbraune Nadeln neben amorphem Nd.
HgCl chokoladefarbener, amorpher Nd.
NH₃ scheidet die Base ähnlich wie NaOH, NaHCO₃,
Na₂CO₃ als dunkles, amorphes Pulver aus.

Strophantin.

Von den bisher stets gebrauchten Reagenzien erhielt ich mit keinem eine brauchbare, sichtbare Reaktion. Eine Ausnahme bildete Ge, welche ein weißes, amorphes Pulver lieferte.

Digitalin.

Durchwegs amorphe Niederschläge lieferten JJK (gelb), PMo und PWo (weiß), Ge (gelb), KBiJ (ziegelrot), UAc (weiß). Andere Reagenzien gaben keine Reaktion.

Pikrotoxin und Santonin.

Gaben keine einzige brauchbare, sichtbare Reaktion mit keinem von den bisher gebrauchten Reagenzien.

Dritter Teil.

I. Die Brechungsindices der weinsauren Alkaloide nach der Einbettungsmethode.^{1 2 3}

Die Alkaloide werden heute fast ausschließlich nach dem Stas-Otto'schen Verfahren als weinsaure Alkaloide ausgeschieden. Die Brechungsindices dieser krystallinischen weinsauren Salze könnten zur Identifizierung eines Alkaloids dienen. Die Tatsache, daß die Bestimmung der Brechungsindices leicht durchführbar ist, daß hierfür minimale Substanzquantitäten genügen (Krystalle von 3 μ), welche unter Umständen

¹ Vergl. Kley, Zeitschr. für analyt. Chemie, XLIII, p. 160.

² Schroeder van der Kolk, Kurze Anleitung zur mikroskopischen Krystallbestimmung, 1898, p. 12.

³ Weinschenk, Anleitung zum Gebrauche des Polarisationsmikroskops, II. Aufl., p. 36.

noch einmal verwendet werden können, erlaubten die Hoffnung, daß diese Methode von Nutzen sein könnte. Da ich bei der Herstellung krystallinischer, weinsaurer Alkaloide auf große Schwierigkeiten gestoßen bin, habe ich inzwischen nur die Indices der käuflich erhältlichen Alkaloide bestimmt. Als Einbettungsflüssigkeiten dienten die von Schroeder, Kley und Weinschenk empfohlenen organischen Indikatoren, deren Indices refraktometrisch bestimmt worden sind.

In den nachstehenden Tabellen bezieht sich die erste Zahl auf den Brechungsindex in der vertikalen Richtung der Prismenkante; dieselbe fällt zusammen mit derjenigen Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes, welche der kürzeren Diagonale des polarisierenden Nikols entspricht. Somit ist aus beiden Zahlen das optische Zeichen des Krystalles ersichtlich.¹

1. Morphintartrat	1·54	1·64	Farblose Stäbchen und Platten, 20 μ L., 10 μ B. Gerade Auslöschung.
2. Thebainbitartrat . . .	1·59	1·62	Farblose, dünne Stäbchen, 400 μ L., 5 μ B. Gerade Auslöschung.
3. Chinintartrat	1·67	1·61	Farblose, breite Stäbe und Platten bis 500 μ . Gute Spaltbarkeit. Gerade Auslöschung.
4. Cinchonidintartrat . .	1·58	1·56	Farblose Stäbchen, 50 μ L., 10 μ B. Tafeln 20 μ . Gerade Auslöschung.
5. Koniintartrat	1·53	1·50	Lange, dünne, fächerartig verwachsene Nadeln und Stäbchen. Gerade Auslöschung.
6. Nikotintartrat	1·57	1·56	Seltene Stäbchen. Keine deutliche Krystallform. Gerade Auslöschung.
7. Hydrastintartrat . . .	1·58	1·54	Platten bis 50 μ , Stäbchen 50 μ L., 15 μ B. Gerade Auslöschung.
8. Kokaintartrat	1·52	1·56	Platten bis 50 μ L., 25 μ B.; seltene Stäbchen. Gerade Auslöschung.

¹ Vergl. Kley, Zeitschr. für analyt. Chemie, XLIII, p. 160.

II. Die Brechungsindices der freien Alkaloide nach der Einbettungsmethode.

Kley hat für die Mehrheit der Alkaloide die Brechungsindices nach der Einbettungsmethode bestimmt; ein kleiner Teil dieser Stoffe fehlt in seiner Tabelle. Diese Lücke trachtete ich teilweise auszufüllen und gebe hiermit die erhaltenen Resultate an.

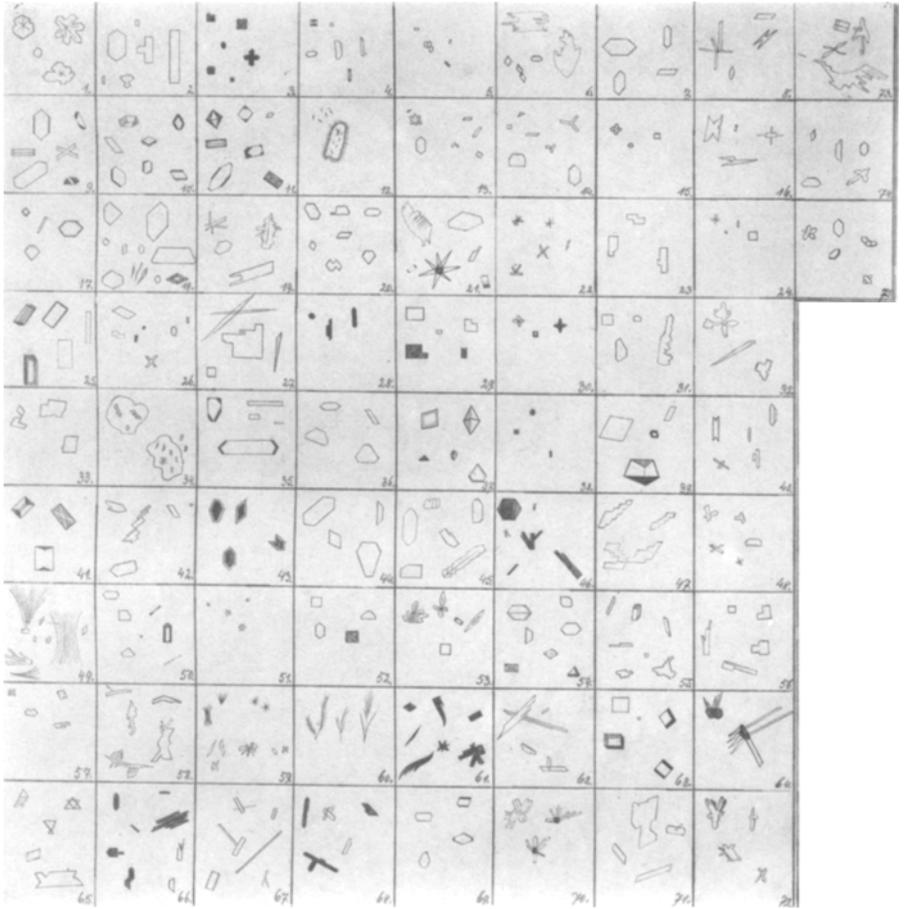
1. Solanin	1·52	1·53	Es war weder eine deutliche Krystallform, noch eine Spaltbarkeit sichtbar.
2. Solanidin	1·49	1·53	Schöne Stäbchen, 50 μ L., 10 μ B. Gerade Auslöschung.
3. Colchicin	1·63	1·65	Weder deutliche Krystallform, noch Spaltbarkeit sichtbar. Indices schwierig zu bestimmen.
4. Konhydrin	1·55	1·54	Flache Platten (100 μ). Gerade Auslöschung. Beide Indices annähernd dieselben, worin sich die Verwandtschaft zum flüssigen Koniin äußert.
5. Pseudokonhydrin	beide annähernd 1·55		Sehr dünne Nadeln, welche die Bestimmung der Brechungsindices erschweren. Gerade Auslöschung.
6. Ergotinin	1·58	1·59	Weder deutliche Krystallform, noch Spaltbarkeit. Löslich in allen Indikatoren. Indices schwer zu bestimmen.
7. Santonin	1·62	1·61	Platten bis 100 μ , Stäbe bis 150 μ . Gerade Auslöschung.

Am Schlusse dieser Arbeit statte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herr Prof. Dr. Stephan R. v. Niementowski, meinen besten Dank ab für die zahlreichen, sehr geschätzten Weisungen und Ratschläge, die er mir zu erteilen die Güte hatte.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	965
Erster Teil	968
I. Monamine (Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin, Äthyl-, Diäthyl-, Triäthylamin, Propyl-, Amyl-, Hexylamin, Neurin)	969
II. Diamine (Äthylen- und Pentamethyldiamin)	977
III. Hydramine (Cholin und Betain)	979
IV. Guanidine (Methylguanidin)	981
V. Amidosäuren (Amidovaleriansäure)	981
VI. Pyridinderivate (Parvolin)	982
Zweiter Teil. (Mikrochemie des Pilokarpins, Piperins, Koniins, Konhydrins, Pseudokonhydrins, Hyoscins, Kornutins, Ergotinins, Kolchicins, Emetins, Lobelliins, Solanins, Solanidins, Chelidonins, Chelerythrins, Sanguinarins, Strophantins, Digitalins, Pikrotoxins, Santonins)	983
Dritter Teil.	
I. Die Brechungsindices der weinsauren Alkaloide nach der Ein- bettungsmethode	991
II. Die Brechungsindices der freien Alkaloide nach der Einbettungs- methode	993

Bolland, A.: Mikrochemische Studien.



Lichtdruck v. Max Jaßé, Wien.