

I. Untersuchung auf Gifte.

Objecte gerichtlich-chemischer Untersuchungen können die mannigfachsten Substanzen werden und es ist daher nicht möglich, sie einzeln aufzuführen. Diess hätte auch durchaus keinen Zweck, denn das analytische Verfahren, welches in den folgenden Zeilen geschildert werden soll, ist immer das nämliche; wenn wir erwähnen, dass bei der Prüfung auf metallische Gifte etwa vorhandene organische Substanzen früher zerstört werden müssen, dass aber nach der Zerstörung so weiter gearbeitet wird, als wenn dieselben nie vorhanden gewesen wären, dass sich dagegen bei der Untersuchung auf organische Gifte bei den verschiedensten Körpern nicht einmal in den vorbereitenden Manipulationen besonders hervorzuhebende Verschiedenheiten ergeben dürften, so haben wir alles erschöpft, was in dieser Hinsicht im Allgemeinen zu bemerken wäre.

Voruntersuchung.

Jeder gerichtlich chemischen Untersuchung wird zweckmässig eine Voruntersuchung vorausgeschickt. Sie besteht in der genauen Besichtigung oder Durchsichtung des Untersuchungsobjectes, unter Umständen mit Zuhilfenahme der

Lupe oder des Mikroskops. Man beachtet auch den Geruch und die Reaction und kann häufig auf diese Weise schon werthvolle Anhaltspunkte gewinnen. Man kann z. B. die Blausäure nach ihrem charakteristischen Geruch nach bitteren Mandeln erkennen. Alkohol, Chloroform, Phosphor lassen sich durch ihren Geruch gewöhnlich auch leicht erkennen, doch ist zu bemerken, dass aus dem Fehlen eines solchen Geruches durchaus nicht mit Bestimmtheit auf die Abwesenheit einer dieser Substanzen geschlossen werden darf, da derselbe z. B. durch Fäulnissgeruch vollkommen gedeckt werden kann.

Phosphorhaltige Massen leuchten im Dunkeln, hat sich aber in Folge von Fäulniss Ammoniak gebildet, ist also der zu untersuchende Körper alkalisch geworden, so findet kein Leuchten statt, es tritt jedoch hervor, wenn mit Weinsäure angesäuert wird und keine anderen Substanzen vorhanden sind (von denen später die Rede sein soll), die das Leuchten verhindern können.

Bei der Durchsuhung der Corpora delicti (die bei Speisen, Darmcontentis, Erbrochenem etc. so vorgenommen wird, dass man die Masse in einem Becherglas mit destillirtem Wasser zu einem Brei anrührt und dann beobachtet, was sich am Boden absetzt), kann man auf charakteristische Theile gewisser giftiger Pflanzen, auf weisse Körnchen ungelösten Arseniks, auf schwarze Körnchen oder Flitterchen von Fliegenstein (metall. Arsen.) etc. stossen. Alles Fremdartige wird mit einer kleinen Pincette herausgeholt, nachdem man das darüber stehende vorsichtig abgegossen, mit destillirtem Wasser abgeschlemmt und zur näheren Untersuchung aufbewahrt.

Nun wägt man die ganze Masse, verwendet die Hälfte derselben zu der nun folgenden chemischen Analyse, die andere bewahrt man in einem wohl verschlossenen Gefäss auf.

Dass man sich vor Beginn der Untersuchung von der Reinheit der Reagentien überzeugen muss, versteht sich von selbst: am besten geschieht das, indem man mit den gleichen Mengen der nämlichen Reagentien, die man zur eigentlichen Untersuchung verwenden will, zuvor einen blinden Versuch macht, d. h. ganz so manipulirt, als wäre das *Corpus delicti* in Arbeit. Findet man wirklich eine Verunreinigung mit demjenigen Gifte, nach welchem man fahndet, oder überhaupt mit einem Gifte, so wird man nach einiger Ueberlegung und durch systematisches Ausschliessen der Reagentien nach einander, aus wiederholten blinden Versuchen, bald erfahren, welches Reagens das unreine war ¹⁾.

Der nun folgende analytische Gang ist geeignet, alle Gifte nach einander aufzusuchen. Wird jedoch vom Richter nach einem bestimmten Gift gefragt, so ergiebt es sich von selbst, wo man anzufangen hat und wo man mit der Untersuchung aufhören kann.

1. Untersuchung auf Phosphor und Blausäure ²⁾ (Cyankalium), Alkohol und Chloroform.

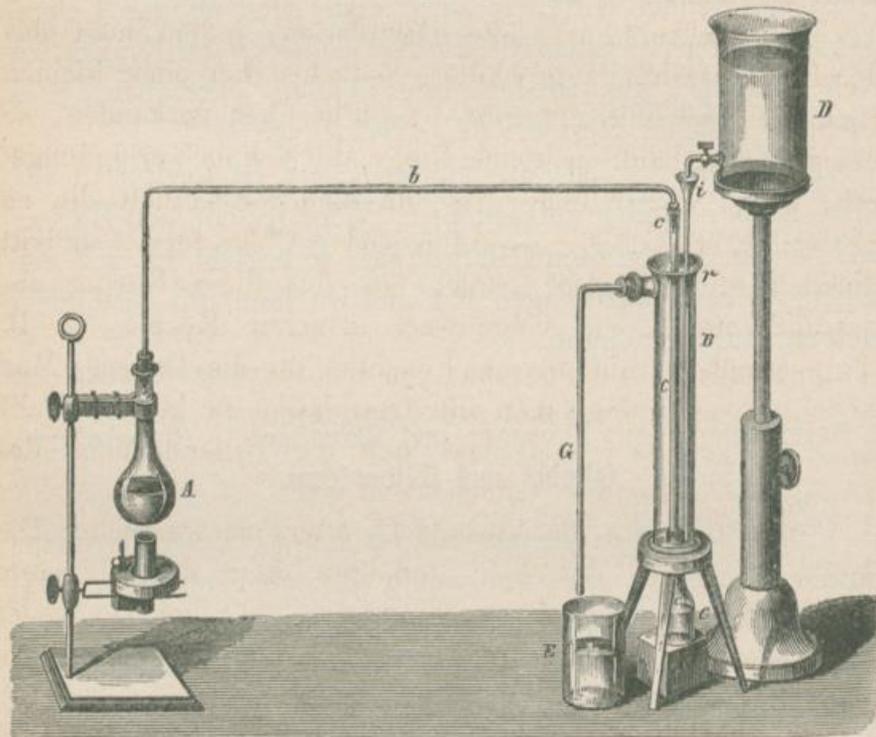
Phosphorhaltige Massen zeigen den widrigen Phosphorgeruch, wenn sie auch nur wenig Phosphor enthalten, dagegen tritt das charakteristische Leuchten im Dunkeln nur dann ein, wenn, wie schon bemerkt wurde, die Masse sauer reagirt. Die Blausäure giebt sich durch ihren Geruch nur dann zu erkennen, wenn nicht zu geringe Mengen derselben vorhanden und wenn nicht gleichzeitige andere stark riechende Substanzen zugegen sind.

¹⁾ Man vermeidet also z. B. bei der Prüfung auf Arsen zuerst Salzsäure in den Versuch einzubeziehen; gesetzt den Fall man erhielte trotzdem wieder einen Arsenspiegel, so schliesst man die Schwefelsäure aus u. s. w.

²⁾ Hieher gehören die Vergiftungen mit bitteren Mandeln.
Liebermann.

Um die genannten Gifte nachzuweisen, verfährt man folgendermassen: Man bringt die, wenn nöthig mit destillirtem Wasser verdünnte, jedenfalls aber mit Weinsäure angesäuerte Masse in den Kolben A des in nebenstehender Figur 12 abgebildeten Apparates. Mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt man in der Mündung des Kolbens das lange 2 Mal rechtwinklig gebogene Rohr b, dessen anderes Ende gleich-

Fig. 12.



falls mittelst eines durchbohrten Korkes mit dem senkrechten Kühlrohr *cc* des gläsernen Kühlapparates *B* verbunden wird. Der Kühlapparat besteht aus einem Glascylinder *r*, mit einer Oeffnung im Boden, worin das gläserne, unten spitz zulaufende Kühlrohr mittelst eines Korkes befestigt wird. Der Cylinder steht auf einem hölzernen, in der Mitte mit einem Loche versehenen Dreifuss. Aus dem Wasser-

behälter D lässt man durch die lange, bis an den Boden des Cylinders reichende Trichterröhre i kaltes Wasser in den Cylinder fließen. Das erwärmte Wasser wird von unten nach oben verdrängt und fließt seitlich durch G in das Gefäss E ab. Unter das Kühlrohr wird das Kölbchen C gestellt und dient zur Aufnahme des Destillats.

Der beschriebene Apparat wird in einem vollkommen dunkeln Zimmer aufgestellt. Die Masse im Kölbchen darf nicht zu dickflüssig sein.

Nun beginnt man die Destillation, indem man das durch ein Drahtnetz geschützte Kölbchen mit einer kleinen Flamme vorsichtig erwärmt. Ist Phosphor vorhanden, so bemerkt man bald leuchtende Ringe, die sich im Verbindungsrohr gegen den Kühlapparat hin ziehen. Enthält die zu prüfende Masse Alkohol, Aether oder Chloroform, so tritt dieses Leuchten nicht früher ein, bis diese Körper abdestillirt sind. Die Gegenwart mancher Körper, z. B. Terpentinöl, verhindert das Leuchten für die Dauer. Man ersieht daraus, dass man die Destillation in keinem Falle unterbrechen darf und dass nur die Untersuchung des Destillats vollkommen entscheidend ist.

Man thut gut die Vorlage C öfters zu wechseln. Die ersten Portionen derselben enthalten dann die Blausäure (sowie Aether etc.), die späteren den Phosphor, entweder als solchen in Kügelchen, oder als phosphorige- oder Phosphorsäure.

In den ersten Portionen des Destillats wird die Blausäure folgendermassen nachgewiesen:

Zu einem in einem kleinen Bechergläschen befindlichen Theil desselben giebt man einige Tropfen Kali- oder Natronlauge, setzt einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu und rührt tüchtig durch, so dass sich der entstandene grünliche Niederschlag von Eisenoxydulhydrat durch Oxydation zu Eisenoxydhydrat braun färbt. Nun fügt man, um aus dem Eisen-

oxydhydrat Eisenchlorid zu bilden, Salzsäure bis zur sauern Reaction zu. Enthält das Destillat Blausäure, so bleibt Berlinerblau ungelöst; wenn die Menge der Blausäure sehr gering ist, so entsteht eine grünblaue Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen Flocken von Berlinerblau sich ablagern.

Einen andern Theil des Destillats vermischt man mit einigen Tropfen Schwefelammonium und verdampft es in einem Porcellanschälchen am Wasserbade bis zur Trockne. Der Rückstand in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure schwach sauer gemacht, giebt, wenn Blausäure zugegen war, mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Die Reaction gründet sich darauf, dass Blausäure durch Schwefelammonium in Rhodanammonium (Schwefelcyanammonium) überführt wird.

Dass man auf einen Geruch des Destillats nach bitteren Mandeln zu achten hat, versteht sich von selbst; doch wurde schon früher erwähnt, dass dieser Geruch bei geringen Mengen fehlt, oder durch andere riechende Substanzen verdeckt werden kann.

Was den Nachweis von Phosphor betrifft, so verfährt man dabei wie folgt:

Findet man am Boden des Fläschchens, in welchem sich das Destillat ansammelt, kleine Kügelchen (Phosphor), so giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht die Kügelchen mit Alkohol, bringt einen Theil derselben auf ein Filter und lässt an einem warmen Ort trocknen; der Phosphor wird dann schmelzen und sich entzünden. Der übrige Theil der Kügelchen wird in einem kleinen Fläschchen mit Wasser dem Gerichte übergeben.

Enthält das Destillat auch keine Kügelchen, so kann es doch phosphorige Säure oder Phosphorsäure enthalten.

Ist phosphorige Säure da, so wird das Destillat unter Zusatz von starkem Chlorwasser (zur Ueberführung in Phos-

phorsäure) am Wasserbade eingeengt (concentrirt) und diese Lösung nun auf Phosphorsäure geprüft.

Man reagirt im Destillat auf Phosphorsäure:

1. Mit Molybdänflüssigkeit. Zur Molybdänflüssigkeit¹⁾ welche sich in einer Eprouvette befindet und auf etwa 40° C. erwärmt wurde, giebt man etwas von der zu prüfenden Lösung. War Phosphorsäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und nach einiger Zeit scheidet sich der citronengelbe, pulverige Niederschlag (phosphormolybdänsaures Ammon) aus.

2. Mit schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak. Es entsteht bei Gegenwart von Phosphorsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag. (Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.)

Will man eine gegebene Masse nur auf Blausäure, nicht aber auch gleichzeitig auf Phosphor untersuchen, so kann man nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Weinsäure, aus einer Retorte oder einem Kolben, mit entsprechend grossem Liebig'schen Kühler destilliren. Das Destillat wird, wie früher angegeben, auf Blausäure geprüft.

Es wäre der Fall denkbar, dass die zu untersuchende Masse eine nicht giftige Cyanverbindung, das Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) enthielte, in welchem Falle auch ein blausäurehaltiges Destillat resultiren könnte, oder dass neben diesem auch noch Cyankalium oder Blausäure vorhanden wäre.

Von der Gegenwart von Ferrocyankalium überzeugt man sich leicht, wenn man die zu untersuchende Masse mit

¹⁾ 1 Theil Molybdänsäure in 4 Theile Ammoniak gelöst, die Lösung in 15 Theilen Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht gegossen, nach längerem Stehen filtrirt.

Wasser anrührt, eine kleine Portion abfiltrirt und das Filtrat nach Zusatz von etwas Salzsäure bis zur sauern Reaction mit Eisenchlorid versetzt. Entsteht kein blauer Niederschlag, auch nach längerer Zeit nicht, so ist kein Ferrocyankalium vorhanden. Entstände ein solcher und wollte man untersuchen, ob nebenbei auch noch Cyankalium oder Blausäure vorhanden ist, so empfiehlt es sich, die eventuell früher mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Masse mit etwas Eisenchlorid zu versetzen (um Berlinerblau zu erzeugen), hierauf zu filtriren, das klare Filtrat (sammt Waschwasser) mit so viel weinsaurem Kali zu versetzen, dass sicher alle freie Schwefelsäure an Kali gebunden werde und dieses Filtrat nun auf die früher angegebene Weise zu destilliren.

Auf dieselbe Weise wie Blausäure kann auch Alkohol und Chloroform nachgewiesen werden. — Das Destillat, welches gewöhnlich schon den charakteristischen Geruch der genannten Substanzen erkennen lässt, wird über wasserentziehenden Substanzen rectificirt.

Man bringt das Destillat zu diesem Zwecke in eine kleine tubulirte Retorte (mit angesetztem Kühlapparat), schüttet reichlich trockenes kohlen-saures Kali oder Chlorcalcium hinzu und destillirt am Wasserbade.

Prüfung des Destillats auf Alkohol.

Es wurde schon erwähnt, dass der Alkohol sich immer schon durch den Geruch zu erkennen giebt. — Erhitzt man das Destillat in einem Platinlöffel, so entzündet es sich. Wird das Destillat in einer kleinen Retorte mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali erhitzt (destillirt), so sammelt sich in der gut gekühlten Vorlage eine aldehydhaltige Flüssigkeit an, die mit Natronlauge erhitzt sich gelb oder bräunlich färbt und dabei einen eigenthümlichen Zimmtgeruch entwickelt. In der Retorte selbst scheidet sich grünes Chromoxyd ab.

Mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und etwas essigsaurem Natron erhitzt, entwickelt das alkoholhaltige Destillat den charakteristischen Geruch nach Essigäther.

Wird ein Theil des alkoholhaltigen Destillats in einem Kölbchen mit Platinschwarz bei 40° C. digerirt, so entsteht Essigsäure. Diese giesst man ab, neutralisirt sie mit kohlen-saurem Natron, verdampft und erhitzt das zurückbleibende Salz mit etwas arseniger Säure. Es tritt der bekannte Kakodylgeruch auf.

Prüfung des Destillats auf Chloroform.

Die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit wird in einem Kölbchen erhitzt, in dessen Mündung mittelst eines Korkes eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre befestigt ist (s. Fig. 13). Der horizontale Schenkel der Röhre wird mit einer Lampe an einer Stelle zum Glühen erhitzt. An der glühenden Stelle wird das entweichende Chloroform in Kohle, Salzsäure und Chlor zerlegt. Hält man an die Mündung des absteigenden Schenkels der Röhre einen mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenen Papierstreifen, so färbt er sich blau. (Freimachen des Jods durch Chlor.) Die Flüssigkeit im Kölbchen darf nicht in's Sieden gerathen, da sonst die Jodstärkereaction nicht gelingt.

Fig. 13.



2. Untersuchung auf Alkaloide.

Ist das Alkaloid in Speisen, Contentis und dergleichen aufzusuchen, so vermischt man dieselben mit dem doppelten Gewicht möglichst starken, fuselfreien Alkohols, setzt bis zur deutlich sauern Reaction Weinsäure zu und digerirt in

einem Kolben bei gelinder Wärme. Waren die Substanzen früher auf Blausäure oder Phosphor geprüft worden, so dickt man die flüssige Masse am Wasserbade ein; ist die Flüssigkeit stark sauer, so setzt man so viel kohlen-saures Natron hinzu, dass dieselbe nur noch schwach sauer ist. Der Zusatz von kohlen-saurem Natron hat den Zweck, dem möglichen Verflüchtigen von Chlorarsen aus saurer Lösung vorzubeugen. Alkalisch darf die Flüssigkeit nicht werden, denn dann läuft man Gefahr, dass sich Coniin oder Nicotin verflüchtigt. — Wenn ganze Organe zur Untersuchung vorliegen, so werden dieselben zerschnitten und unter Zusatz von Weinsäure mit Alkohol wiederholt ausgezogen.

Das Ausziehen der zu untersuchenden Substanz mit starkem Alkohol hat den Zweck, die Alkaloide und deren Salze, die darin sämtlich löslich sind, von vielen andern Verunreinigungen z. B. anorganischen Salzen, Eiweisskörpern etc. zu trennen.

Hat man die Masse nun längere Zeit bei mässiger Wärme mit Alkohol digerirt, so lässt man erkalten, filtrirt den Auszug, wäscht den Rückstand einigemal mit starkem Alkohol und verdunstet den Alkohol des Filtrats am Wasserbade. Beim Verdunsten des alkoholischen Auszugs scheiden sich fast immer fette und harzige Substanzen aus. Von diesen filtrirt man die nun wässrige Lösung durch ein mit Wasser benetztes Filter ab, wäscht mit Wasser nach und verdampft das Filtrat am Wasserbade.

Der beim Verdampfen der wässrigen Flüssigkeit bleibende Rückstand wird nach und nach mit absolutem Alkohol verdünnt und dann noch so lange Alkohol zugegeben, so lange sich noch etwas abscheidet. Würde man gleich eine grosse Menge Alkohol zum Rückstand geben, so würde ein zäher Klumpen entstehen, bei dem kein vollständiges Ausziehen zu erreichen wäre.

Die beschriebene Manipulation mit dem alkoholischen Auszug bezweckt natürlich nichts anderes als eine Reinigung. Die nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs restirende wässrige

Flüssigkeit enthält die Alkaloidsalze, die wir durch das Ansäuern der ursprünglichen Masse aus den reinen Alkaloiden erzeugen. Diese Alkaloidsalze sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil schwer- oder unlöslich, sämmtlich leicht löslich aber in säurehaltigem (saurem) Wasser, in Form von sauren Salzen. Diess der Grund, warum man immer danach trachten muss, eine deutlich saure Reaction zu erhalten. Die reinen Alkaloide sind in Wasser zum grössten Theil schwer löslich, nur wenige werden schon von kaltem Wasser gelöst.

Der Alkoholauszug wird durch ein mit Alkohol benetztes Filter filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Aether geschüttelt. (Sollte sie nicht genügend sauer sein, so muss sie mit etwas Weinsäure versetzt werden.)

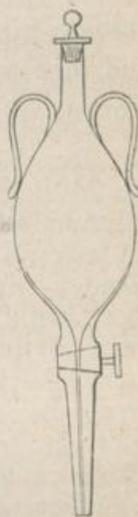
Das Schütteln wird in einem Kolben oder Schütteltrichter (Fig. 14) vorgenommen. Hat sich die Aetherlösung von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, so giesst man sie in eine Flasche ab, oder hebt sie mit einer Pipette ab, oder trennt sie mit dem Scheidetrichter (s. Fig. 14). Dann versetzt man die wässrige Flüssigkeit abermals mit Aether, schüttelt wieder, hebt wieder ab und wiederholt diese Manipulation so oft, als der Aether noch färbende Substanzen aufnimmt. Die gesammelten Aetherauszüge werden bei Seite gestellt und signirt mit: „Ausschüttlung aus saurerer Lösung.“

Man thut gut, die erste Ausschüttlung, welche die meisten Verunreinigungen enthält, nicht mit den späteren, die das Alkaloid ziemlich rein liefern, zu vermischen.

Aus der sauren wässrigen Lösung nimmt der Aether nur Colchicin, Pikrotoxin und Digitalin auf.

Diese drei Körper sind so schwache Basen, dass sie, wenigstens in Lösungen, mit der Säure nicht verbunden bleiben können und werden darum vom Aether aufgenommen. Uebrigens ist nur das

Fig. 14.



Colchicin ein Alkaloid; die anderen zwei werden nur darum bei den Alkaloiden genannt, weil sie hier noch am besten unterzubringen sind.

Die durch Behandeln mit Aether gereinigte und von den vorher genannten drei Körpern befreite Alkaloidlösung wird nun am Wasserbade erwärmt, bis der Aether verjagt ist, hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, eine Zeit lang ($\frac{1}{4}$ Stunde) stehen gelassen und dann wie früher einigemal mit neuen Portionen Aether geschüttelt. Die Aetherauszüge werden gesammelt aufbewahrt und mit „Ausschüttlung aus alkalischer Lösung“ signirt.

In dieser ätherischen Lösung befinden sich alle Alkaloide mit Ausnahme des Morphins, Narceins und Curarins und der schon früher aus saurer Lösung ausgeschüttelten Körper.

Das Alkalischemachen der Alkaloidsalzlösung hat den Zweck, die Alkaloide aus ihren Verbindungen freizumachen, da nur die Alkaloide selbst, nicht aber auch ihre Salze in Aether löslich sind. Hätten wir z. B. weinsaures Strychnin in wässriger Lösung, so könnten wir dasselbe nicht in den Aether überführen, geben wir aber Natronlauge hinzu, dann erhalten wir weinsaures Natron und freies Strychnin, welches nun vom Aether aufgenommen werden kann. Der Zusatz eines Ueberschusses von Alkali und das Stehenlassen der Flüssigkeit, nachdem sie alkalisch gemacht wurde, bezweckt: das etwa vorhandene Morphin im Ueberschuss von Alkali zu lösen, dann krystallinisch werden zu lassen, um es in Aether vollkommen unlöslich zu machen, und auf diese Weise eine Trennung von andern Körpern zu ermöglichen.

Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit enthält Morphin oder zwei andere Körper, welche sich in mancher Beziehung demselben ähnlich verhalten, nämlich Narcein und Curarin. Sie wird mit „Morphin“ signirt zur Untersuchung aufbewahrt.

Nun wird zur Untersuchung der einzelnen, signirten Flüssigkeiten geschritten.

1. Untersuchung des ätherischen Auszugs aus saurer Lösung auf Colchicin, Pikrotoxin und Digitalin.

Da eine nachträgliche Reinigung dieser Lösung nicht gut ausführbar ist, haben wir schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass man gut thut, die erste zur Ausschüttlung verwendete Portion Aether nicht mit den späteren Portionen zu vermischen, weil letztere reiner sind; doch werden auch die ersten Portionen für sich wie folgt geprüft:

Der ätherische Auszug wird nach und nach auf einem Uhrglase, welches auf einem warmen Ziegelstein oder lauem Wasserbade steht, verdunstet, indem man in dem Masse frische Aetherlösung zugiesst, als die frühere verdunstet.

Da Pikrotoxin sowohl, als auch Colchicin und Digitalin in heissem Wasser löslich sind, so erwärmt man den Rückstand mit Wasser und trennt die Lösung von dem, was etwa ungelöst bleiben sollte. Eine gelbe Farbe der Lösung deutet auf Colchicin. — Sollte die Lösung auffallend sauer reagiren, so ist es rathsam, die Säure durch einige Körnchen gefällten kohlensauren Kalk zu neutralisiren, die Lösung einzudampfen, den Rückstand öfters mit Aether auszuziehen, den Aetherauszug verdunsten zu lassen und den Rückstand in Wasser zu lösen. Sollte die wässrige Lösung sehr gefärbt sein, so kann man vorsichtig so lange essigsaures Blei tropfenweise hinzufügen, so lange noch Fällung entsteht. Hierauf filtrirt man ab, wäscht nach, entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Aether, lässt die ätherische Lösung verdunsten und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, oder lässt das wässrige Filtrat geradezu verdunsten, ohne mit Aether auszuschütteln.

Um sehr reine Lösungen zu haben, namentlich aber um eine Krystallisation von Pikrotoxin zu ermöglichen, kann man den Rückstand von der Lösung, die mit essig-

saurem Blei gereinigt wurde, in Alkohol lösen und den Alkohol dann verdunsten lassen. Das Uhrglas erscheint jetzt ausgekleidet mit den zarten Pikrotoxinkrystallen. — Mit den Krystallen oder dem Verdampfungsrückstande überhaupt werden nun die Versuche angestellt.

Die Prüfung mit Reagentien, welche eine charakteristische Färbung hervorrufen, wird in kleinen Porcellanschälchen ausgeführt. Benutzt man kleine Uhrgläser, so werden diese auf weisses oder schwarzes Papier gestellt, je nachdem man gefärbte, ungefärbte oder nur wenig gefärbte Niederschläge erwartet. Man kann auch Glasplatten verwenden, die man mit einer weissen oder schwarzen Unterlage versieht. Mittelst eines Glasstabes, den man in die zu prüfende Alkaloidlösung taucht, bringt man nun mehrere kleine Tropfen in die Schälchen und Uhrgläser oder auf die Platte, und lässt auch die Reagentien auf dieselbe Weise (mit Glasstäbchen) zufließen.

Reagirt man mit trockenen Rückständen, so werden von denselben mit einem Federmesser kleine Partikelchen losgelöst und in die Schälchen etc. vertheilt. Die Reagentien lässt man gleichfalls mittelst eingetauchter Glasstäbchen zufließen. Um deutliche Reactionen zu erhalten, empfiehlt es sich oft, die Tropfen der zu prüfenden Lösung und des Reagens nicht augenblicklich zusammenzubringen, sondern langsam ineinander fließen zu lassen. Zuerst wird immer mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide überhaupt geprüft; diese allgemeinen Reagentien sind: Tanninlösung, Jodlösung (Jod in Jodkaliumlösung), Platinchloridlösung, Goldchloridlösung.

Mit diesen Reagentien geben die wässrigen, eventuell durch eine Spur Säure (Salzsäure) bewerkstelligten Lösungen der Alkaloidsalze, ebenso die Lösungen der in Wasser ziemlich löslichen Alkaloide selbst, mit seltenen Ausnahmen folgende Reactionen:

Tanninlösung: weissen oder gelblichen flockigen Niederschlag. In Lösungen von Morphinsalzen entsteht keine Fällung.

Jodlösung: bewirkt eine braune, verschieden dunkle Fällung.

Platinchloridlösung: bewirkt einen gelben, oft körnig krystallinischen Niederschlag.

Goldchloridlösung: einen ähnlichen, oder flockigen, meist heller gelben Niederschlag.

Man erkennt, ob Colchicin, Digitalin oder Pikrotoxin vorhanden ist, wie folgt:

Colchicin: Die wässrige Lösung des Rückstands ist

gelb, giebt mit Tanninlösung, Jodlösung, Goldchloridlösung deutliche Fällungen (mit Platinchlorid nur dann, wenn die Alkaloidlösung sehr concentrirt ist).

Charakteristische Reaction. Giesst man auf Colchicin (ein Körnchen des trockenen Rückstands) in einem Porcellanschälchen sehr concentrirte (rauchende) Salpetersäure (mindestens 1.4 bis 1.38 spec. Gew.), so zeigt sich eine eigenthümliche violettbraune Färbung, die beim Umrühren mit dem Glasstab braun wird. Wird diese Lösung mit Wasser verdünnt, so wird sie hellgelb, und macht man sie hierauf mit Kalilauge alkalisch, so stellt sich eine prächtig orange gelbe oder orangerothe Färbung ein.

Digitalin: Die wässrige Lösung ist nicht gelb, sie schmeckt bitter, kratzend, ekelhaft; giebt in concentrirter Lösung nur mit Tannin einen Niederschlag.

Charakteristische Reactionen: Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es einen eigenthümlich süßlichen Geruch, den man mit dem Geruche von Digitalis-Infusum vergleicht.

Löst man in einem Schälchen oder Uhrglase ein Körnchen Digitalin mit Hilfe eines in concentrirte Schwefelsäure getauchten Glasstäbchens und rührt man dann mit einem sehr dünnen Glasstäbchen um, das in Bromwasser (das braune über Brom stehende Wasser) getaucht wurde, so kommt eine violett-röthliche Färbung zum Vorschein, welche ganz an die Farbe der Blüthen der Digitalis purpurea erinnert; sie ist um so reiner, je weniger Digitalin, resp. je mehr Schwefelsäure genommen wurde. Mit dem Zusatz von Bromwasser muss man auch sehr vorsichtig sein, und wurde auch darum ein sehr dünner Glasstab empfohlen.

Sehr wichtig ist bei der Prüfung auf Digitalin das physiologische Experiment.

Man findet bei der subcutanen Injection sehr kleiner

Mengen Digitalinlösung an Fröschen eine exquisite Verlangsamung der Herzbewegung.

Pikrotoxin: Eine wässrige Pikrotoxinlösung wird auch von Tannin nicht gefällt; der Geschmack ist sehr bitter. — Es krystallisirt häufig sehr schön, aus wässriger und alkoholischer Lösung, in zarten glänzenden Krystallen. Es sei jedoch an diesem Orte erwähnt, dass auch Spuren von Atropin (welches gleichfalls krystallisationsfähig ist) aus saurer Lösung in Aether übergehen können. Ist daher der Rückstand krystallinisch, so darf man nur dann die Gegenwart von Pikrotoxin für erwiesen halten, wenn auch alle übrigen Reactionen auf Pikrotoxin weisen.

Löst man Pikrotoxin in Wasser und einigen Tropfen Natronlauge und giebt man zu dieser Flüssigkeit einige Tropfen Fehling'scher Lösung ¹⁾ und erwärmt man gelinde, so erfolgt Ausscheidung von rothgelbem Kupferoxydul. (Diese Reaction zeigen bekanntlich noch viele andere reducirende Substanzen, wie Zucker etc.)

Es könnte vorkommen, dass in der ätherischen Ausschüttlung aus saurer Lösung keines der genannten Alkaloide vorhanden wäre, dass aber nach dem Verdunsten der Aetherlösung trotzdem ein krystallisirter Körper zurückblieb. Man hat in einem solchen Falle an Cantharidin zu denken. Ueber den Nachweis desselben siehe weiter unten im Kapitel über Cantharidin.

¹⁾ Bereitung der Fehling'schen Lösung. 4 Grm. Kupfervitriol in 16 Grm. Wasser gelöst; ferner 20 Grm. Seignettesalz in Wasser und 70 Grm. Natronlauge von 1.2 spec. Gewicht gelöst; die erstere Lösung allmählig zur letzteren gegossen, die dunkelblaue Flüssigkeit bis zu 115.5 Ccm. verdünnt. Man muss sich vor dem Gebrauche stets überzeugen, dass die Flüssigkeit nicht schon für sich beim Erhitzen Kupferoxydul abscheidet.

2. Untersuchung des ätherischen Auszugs aus alkalischer Lösung enthaltend: Nicotin, Coniin, Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Delphinin, Atropin, Physostigmin, Codein, Hyosciamin.

Sollte dieser ätherische Auszug stark gefärbt sein, so unterwirft man ihn einem Reinigungsprocess, der in Folgendem besteht:

Man verdunstet einen Theil des Aethers und setzt zum Reste der ätherischen Alkaloidlösung mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachtes Wasser und schüttelt. Das saure Wasser entzieht dem Aether die Alkaloide und lässt in demselben nur die gefärbten Stoffe, eventuell noch Reste von Colchicin und Digitalin zurück. Die ätherische Lösung wird von der wässerigen, auf eine der im Eingang des Kapitels besprochenen Arten getrennt. Die wässrige saure Lösung wird nun wieder mit Natronlauge oder kohlen-saurem Natron alkalisch gemacht und mit mehreren frischen Portionen Aether gut ausgeschüttelt. Die nun resultirende rein ätherische Alkaloidlösung wird auf die schon früher bei der Untersuchung des ätherischen Auszugs aus saurer Lösung beschriebene Weise am Uhrglase nach und nach verdunstet. — Enthält der Rückstand etwas Wasser, so kann dasselbe durch Eintauchen eines ganz kleinen Stückchens Chlorcalcium entfernt werden.

Man erkennt, ob eines der im Titel genannten Alkaloide vorhanden ist, wie folgt ¹⁾:

Der Rückstand ist flüssig:

Nicotin oder Coniin.

¹⁾ Was die Ausführung der Versuche betrifft, siehe das bei Colchicin, Digitalin und Pikrotoxin Gesagte.

Ein kleiner Theil des Rückstandes wird mit Wasser und einer Spur verdünnter Salzsäure versetzt, um eine Salzlösung zu erzeugen. Die Lösung darf jedoch keine überschüssige Säure enthalten. Wäre letzteres der Fall, so müsste dieselbe am Wasserbade eingedampft und der Rückstand wieder in Wasser gelöst werden.

Man prüft nun diese Lösung zuerst mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide:

Nicotin und Coniin: Mit Tanninlösung, weisslicher Niederschlag; mit Jodlösung entsteht eine kermesbraune Fällung; mit Platinchlorid gelber Niederschlag; mit Goldchlorid ein flockiger Niederschlag.

Eigenschaften und Reactionen des reinen Nicotins.

Das Nicotin ist eine ölige, gelbliche Flüssigkeit von eigenthümlichem schwachem Tabaksgeruch. Der Geschmack ist brennend scharf. Die weingeistige Lösung färbt gelbes Curcumapapier braun. Mit Chlorwasser versetzt giebt es keine Trübung (Unterschied von Coniin). Das Nicotin ist ziemlich löslich in Wasser; die wässrige Lösung trübt sich nicht beim Erwärmen.

Eigenschaften und Reactionen des reinen Coniins.

Das Coniin ist eine ölige, gelbliche Flüssigkeit von widrigem betäubendem Geruch; — der Geschmack scharf und widrig.

Die weingeistige Lösung färbt gelbes Curcumapapier braun. Mit Chlorwasser versetzt giebt es eine deutliche Trübung (Unterschied von Nicotin). Das Coniin ist viel schwerer löslich in Wasser als Nicotin. Die wässrige Lösung trübt sich deutlich beim Erwärmen.

Nicotin und Coniin unterscheiden sich also nach dem früher gesagten durch den Geruch, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, durch die Trübung der wässrigen Lösung des Coniins beim Erwärmen, und durch die Reaction mit Chlorwasser.

Hat man diese Prüfungen ausgeführt und auf die Gegenwart von Nicotin oder Coniin geschlossen, so unterlasse man es trotzdem nie zu constatiren, dass der gefundene Körper flüchtig sei, da die Flüchtigkeit das charakteristischste Merkmal dieser beiden Alkaloide ist. —

Verwendet man zu dem Versuch das reine Coniin oder Nicotin, so wird dasselbe mit Wasser in eine ganz kleine Retorte gebracht, diese mit einem kleinen Kühler verbunden und nun die Mischung destillirt. War wirklich eines der beiden flüchtigen Alkaloide vorhanden, so findet man es wieder in der Vorlage.

Verwendet man ein Nicotin- oder Coniinsalz, so muss die Lösung desselben mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann auf die früher beschriebene Weise destillirt werden.

Bei dieser Manipulation kann es vorkommen, dass man nach dem Verdunsten der Aetherlösung zwar einen flüssigen, flüchtigen Rückstand erhält, dass aber dieser Rückstand weder Coniin noch Nicotin sondern Anilin ist. Eine Verwechslung ist jedoch nicht gut möglich, denn schon der auffallende und charakteristische Geruch des Anilins wird eine solche verhüten. Ueber den Nachweis und die Reactionen des Anilins siehe bei den Anilinfarben.

Der Rückstand ist starr: Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Delphinin, Atropin, Physostigmin, Codein, Hyoscyamin.

Aus einem kleinen Theil des Rückstandes bereitet man sich eine neutrale Salzlösung, indem man denselben in 1—2 grossen Tropfen Wasser und einer mit einem dünnen Glasstabe zugefügten Spur verdünnter Salzsäure löst. Sollte die Lösung sauer sein, so muss sie am Wasserbade eingedampft werden. Den Rückstand löst man in 1—2 grossen Tropfen Wasser, und prüft diese Lösung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide. Diese Reagentien geben mit allen den hier in Betracht kommenden Alkaloiden, Reactionen wie sie in der Anmerkung p. 220 angegeben sind.

Eine Ausnahme bildet nur das Aconitin, auf dessen Lösung Platinchlorid nicht einwirkt.

Die charakteristischen Eigenschaften und Reactionen der einzelnen genannten Alkaloide sind folgende:

Veratrin, tritt in der Regel als weisses Pulver auf, dessen Staub das heftigste Niesen erregt. Wird etwas vom reinen Alkaloid in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die sich in einem Schälchen befindet, so ballt es sich zusammen und färbt die Säure allmähig gelb; erwärmt man, so färbt sich die Säure sogleich prächtig kirschroth.

Narcotin (anzutreffen bei einer Vergiftung mit Opium) krystallisirt in Prismen. Das reine Alkaloid mit etwas concentrirter Schwefelsäure erhitzt, färbt letztere dunkelroth.

Löst man Narcotin in kalter concentrirter Schwefelsäure und rührt man dann mittelst eines Glasstabes eine kleine Menge Salpetersäure ein, so kommt eine rothe Färbung zum Vorschein, welche allmähig immer schöner wird.

Brucin krystallisirt in Prismen oder sternförmig gruppirten Nadeln oder tritt als krystallinisches Pulver auf. Brucin und Brucinsalze färben concentrirte Salpetersäure roth, die Farbe wird bald gelbroth, beim Erwärmen gelb. Fügt man dann der Lösung Zinnchlorür oder Schwefelammonium zu, so geht die gelbe Farbe in eine höchst intensiv violette über.

Strychnin krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen oder Octaëdern, oder tritt als weisses Pulver auf.

Löst man Strychnin in concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, fügt man zu dieser Lösung ein Körnchen rothen chromsauren Kali's und neigt man das Schälchen hin und her, so fließen violette Streifen vom Salze ab. Schiebt man das Salz mit dem Glasstabe hin und her, so entstehen blaue und violette Streifen und Flecke. Eine ähnliche Reaction giebt Anilin, doch unterscheidet sich dasselbe genügend vom Strychnin dadurch, dass es einen öligen Körper mit dem charakteristischen Anilingeruch darstellt. Ueber den Nachweis von Anilin s. p. 133.

Aconitin bildet ein weisses Pulver oder einen weissen Anflug.

Delphinin ist ein weisses kreideartiges Pulver.

Beide, (Aconitin und Delphinin) geben folgende Reaction:

Man übergiesst das Alkaloid in einem Schälchen mit 1 bis 2 CC. officineller Phosphorsäure und hält das Schälchen mit der linken Hand über eine sehr kleine Flamme. Durch fortwährendes Bewegen des Schälchens befördert man die Verdampfung. Sobald sich ein röthlicher oder bräunlicher Anflug im Schälchen zu zeigen beginnt hält man dasselbe höher, so dass die Verdampfung langsam fortschreitet und rührt nun mit einem Stäbchen fortwährend bis sich eine violette Färbung zeigt.

Aconitin und Delphinin unterscheiden sich von

einander durch folgende Reaction, die nur dem Delphinin zukommt: ¹⁾

Löst man das Alkaloid in kalter concentrirter Schwefelsäure in einem Schälchen und rührt man die Lösung mit einem in Bromwasser getauchten Stäbchen um, so kommt eine violett-röthliche Färbung zum Vorschein.

Atropin, krystallisirt in seideglänzenden, flachen spiessförmigen Krystallen. Das Alkaloid und seine Salze erweitern die Pupille ausserordentlich beim Einträufeln der Lösung in's Auge. (Diess die wichtigste Reaction.)

Löst man in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure einige Körnchen molybdänsaures Ammon (oder rothes chromsaures Kali), erhitzt man ziemlich stark, rührt Atropin ein und spritzt, unter Umrühren, einige Tropfen destillirten Wassers zu, so tritt ein feiner Blumenduft auf, der anfangs an die Blüten von *Spiraea ulmaria* (Spierstaude), später auch an Bittermandelöl erinnert.

Physostigmin (Eserin) bildet entweder eine geschmacklose, farblose, firnissartige Masse, oder rhombische Blättchen. Die ursprüngliche farblose Lösung des Physostigmins wird bei Einwirkung von Licht und Wärme und bei Gegenwart von Säure, durch Zersetzung bald roth.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die jedoch bald in Olivengrün übergeht.

Charakteristisch für Physostigmin ist die physiologische Wirkung. Bei Applikation seiner Lösung auf die Conjunctiva des Auges, wird die Pupille bedeutend verengt. (Physostigmin, oder das Extract der Calabarbohne werden behufs Verkleinerung der Pupille bekanntlich in der Oculistik angewendet).

¹⁾ Auch Digitalin giebt die Reaction, doch muss dasselbe in der ätherischen Ausschüttlung aus saurer Lösung gefunden werden.

Codein krystallisirt in schönen rhombischen Krystallen (Säulen oder Octaëdern). In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos. Diese Lösung wird nach acht Tagen blau, schneller wenn man Salpetersäure-haltige Schwefelsäure anwendet.

Wird die schwefelsaure Lösung über einer kleinen Flamme erhitzt, so färbt sie sich schwach violett, fügt man nach dem Erkalten einen Tropfen verdünnter Salpetersäure zu, so färbt sie sich tief blutroth.

Hyoscyamin, krystallisirt in seideglänzenden, meist sternförmig gruppirten Nadeln.

Specifische Reactionen sind nicht bekannt.

3. Untersuchung der alkalischen wässrigen Lösung auf Morphin, Narcein, Curarin.

Man giebt zu der durch Erwärmen von Aether befreiten alkalischen Lösung, wenn sie trübe sein sollte, noch etwas Natronlauge, um sicher alles Morphin zu lösen. Hierauf versetzt man sie mit Salmiak- (Chlorammonium-) Lösung und lässt längere Zeit stehen. Durch diese Manipulation kommt an die Stelle des Natrons Ammon, indem sich Chlornatrium bildet. Das freie Ammon verdunstet und in dem Maasse, als diess geschieht, scheidet sich auch das Morphin krystallinisch ab. Man giesst die Flüssigkeit von den Krystallen ab und reinigt diese durch Abspülen mit destillirtem Wasser. In der abgegossenen Flüssigkeit können noch Spuren von Morphin enthalten sein; um diese zu gewinnen, schüttelt man sie mit reinem Amylalkohol. Man trennt ihn von der wässrigen Flüssigkeit, lässt ihn verdunsten und erhält so den etwa gelöst gebliebenen Rest von Morphin.

Man kann die mit Salmiak versetzte alkalische Flüssigkeit auch gleich mit Amylalkohol schütteln. Dieser nimmt

dann alles Morphin auf und hinterlässt es beim Verdunsten in Krystallen.

Wäre die Amylalkohollösung stark gefärbt, so kann man sie reinigen, indem man sie mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser schüttelt. Das saure Wasser (welches nun das Morphin enthält) wird vom gefärbten Amylalkohol getrennt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit frischen Portionen Amylalkohol geschüttelt. Dieser von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und verdunstet, hinterlässt das Morphin genügend rein.

Es kann bei einer Vergiftung mit Opium vorkommen, dass in der alkalischen Flüssigkeit gleichzeitig Morphin und Narcein zugegen sind. Beim Ausschütteln mit Amylalkohol würde mit dem Morphin gleichzeitig ein, wenn auch kleiner Theil Narcein in Amylalkohol übergehen. Man trennt die zwei Alkaloide nach dem Verdunsten des Amylalkohols mittelst lauwarmen Wassers, welches das Narcein löst und beim Verdunsten krystallinisch hinterlässt, das Morphin aber nicht zu lösen vermag.

Der Rest des Narceins, gleichgültig ob gleichzeitig Morphin gefunden wurde oder nicht, wird auf folgende Weise isolirt: die alkalische Flüssigkeit wird unter Zusatz von etwas Glaspulver am Wasserbade völlig eingetrocknet und der gepulverte Rückstand einen Tag lang mit absolutem Alkohol bei gelinder Wärme digerirt, in die Lösung dann Kohlensäure eingeleitet, um das freie Alkali, welches das Narcein gelöst hält, in kohlensaures überzuführen, die Lösung filtrirt und das klare Filtrat am Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung des Fettes wieder in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, eingedampft und der Rückstand wieder in Alkohol gelöst. Wiederholt man diese Operation einige Male, so gelingt es, das Narcein aus der alkoholischen Lösung genügend rein zu erhalten.

Auf die oben geschilderte Weise kann aus der alkalischen Flüssigkeit auch das Curarin abgeschieden werden.

Eigenschaften und Reactionen des Morphins.

Das Morphin tritt in kleinen farblosen Prismen oder als krystallinisches Pulver auf.

Bringt man in eine Eprouvete Wasser, mehrere Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, dann ein wenig Jodsäure und schüttelt, so muss die Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformperle ungefärbt bleiben. Bringt man zu dieser Mischung Morphin oder ein Salz des Morphins und schüttelt wieder, so findet Reduction der Jodsäure statt, Jod wird frei und färbt den Schwefelkohlenstoff oder das Chloroform, welches sich ablagert, roth oder röthlich. Eine möglichst neutrale Lösung eines Morphinsalzes (die man bereitet, indem man Morphin in Wasser und einer Spur Salzsäure löst, eindampft und den Rückstand wieder in Wasser löst), wird bei vorsichtigem Zusatz einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung blau bis blaugrün gefärbt.

Trägt man Morphin in concentrirte Salpetersäure ein, so färbt sich diese blutroth; die Farbe geht später in Gelb über ¹⁾.

Narcein krystallisirt in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln.

Eine Narceinlösung mit einer jodhaltigen Lösung von

¹⁾ Die beschriebenen Reactionen des Morphins können durch die Gegenwart von arseniger Säure undeutlich gemacht werden. Zur Abscheidung der letzteren leitet man in die mit etwas Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, filtrirt ab, macht das Filtrat alkalisch und entzieht demselben das Morphin durch Schütteln mit Amylalkohol.

Kaliumzinkjodid ¹⁾ versetzt, lässt haarförmige, nach einiger Zeit schön blau werdende Nadeln fallen.

Curarin krystallisirt in vierseitigen farblosen Prismen. Concentrirte Salzsäure färbt es purpurroth; salpetersäurehaltige Schwefelsäure anfangs violett-bräunlich, später rein violett.

Mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt es eine ähnliche Reaction wie Strychnin.

Wichtig ist das physiologische Experiment. Schon sehr kleine Mengen einer Curarinlösung, einem Frosche subcutan injicirt, lassen alle willkürlichen Muskelbewegungen aufhören, während die unwillkürlichen, die Herz- und peristaltischen Darmbewegungen ungestört bleiben.

Abscheidung und Erkennung des Cantharidins.

Wiewohl dieser Stoff kein Alkaloid, sondern eine stickstofffreie Säure ist, erscheint es doch am passendsten, ihn an dieser Stelle zu besprechen.

Die auf Cantharidin zu prüfende Masse wird, nachdem ein etwa vorhandener Ueberfluss an Wasser durch Verdunsten entfernt wurde, durch einige Stunden mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausgekocht. Die Lösung wird filtrirt, der Alkohol verjagt und die nun restirende saure wässrige Flüssigkeit mehrere Male mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird nun mit Wasser geschüttelt, um etwa anhängende Schwefelsäure zu entfernen und dann verdunstet. Sie liefert das Cantharidin krystallinisch. Sollte es noch unrein sein, so löst man es nochmals in Chloroform, schüttelt diese Lösung mit

¹⁾ Bereitung der Kaliumzinkjodidlösung: Eine neutrale Lösung von Chlorzink wird mit so viel Jod- Jodkaliumlösung versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag (Jodzink) sich wieder löst.

kalihaltigem Wasser (wodurch das Cantharidin als Kalisalz in wässrige Lösung geht), entfernt das Chloroform mittelst eines Scheidetrichters (den Rest durch Erwärmen am Wasserbade), macht die kalische Flüssigkeit durch Schwefelsäure wieder sauer (um das Cantharidin frei zu machen), schüttelt die saure Lösung wieder mit Chloroform und gewinnt dann durch Verdunsten desselben das reine Cantharidin.

Das Cantharidin krystallisirt in vierseitigen Säulen. Es ist in kali- oder natronhaltigem Wasser als entsprechendes Salz leicht löslich. Es wird aus einer solchen, nicht zu verdünnten Lösung, von Chlorbarium weiss, von Kupfervitriol grau gefällt.

Die wichtigste Reaction ist diejenige, welche sich auf die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins gründet.

Zu diesem Zwecke löst man etwas in Olivenöl auf, tränkt damit ein Leinwandläppchen und befestigt es mittelst Heftpflasters auf dem Arme oder der Brust.

Bevor man Versuche mit dem gefundenen Alkaloid oder sonstigen giftigen Körpern anstellt, kann man die Substanz auf einem tarirten Ubrglase wägen, um dem Richter genauere Angaben über die Menge derselben machen zu können. Wurde nicht alles zu Versuchen verwendet, so wird der Rest, passend verschlossen, dem Gutachten beigelegt.

3. Untersuchung auf metallische Gifte.

Es wurde schon im Eingange dieses Abschnittes erwähnt, dass der eigentlichen chemischen Untersuchung immer eine genaue Durchsichtung der zu prüfenden Masse vorangehen muss. Hat man hiebei weisse Körnchen (Arsenik) oder schwarze Körnchen oder Flitterchen (Fliegenstein, metallisches Arsen) gefunden, so prüft man dieselben, nachdem man sie mit Alkohol abgespült hat wie folgt:

Untersuchung der weissen Körnchen und schwarzen Flitter.

Man bringt ein Körnchen in den unteren, engeren Theil eines Glasröhrchens, welches die in Fig. 15 gezeichnete

Fig. 15.



Gestalt besitzt, so dass es in die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt und schiebt, gleichfalls in diesen engeren Theil, dicht über das Körnchen einen dünnen länglichen Splitter gut ausgeglühter Holzkohle.

Hierauf erhitzt man mit einer sehr kleinen Flamme zuerst den Kohlensplitter zum Glühen und nähert sich dann allmählig vorsichtig dem weissen Körnchen, indem man die früher horizontal in die Flamme gehaltene Röhre allmählig in vertikale Lage bringt. Der Arsenik (arsenige Säure) verflüchtigt sich, passirt die glühende Kohle, wird dort reducirt und lagert sich im kälteren Theil der Röhre als metallisch glänzender Arsenspiegel ab.

Hat man mehrere Körnchen, so macht man vor Allem noch einen solchen Reductionsversuch, um die Glasröhre mit dem Arsenspiegel den Acten beilegen zu können.

Zur Ueberzeugung, dass der Körper wirklich Arsen sei, macht man noch folgende Versuche:

An der Stelle, wo sich der Spiegel befindet, theilt man die Röhre durch eine feine Feile in zwei Theile. Den einen Theil bringt man in eine Lösung von Natriumhypochlorid (unterchlorigsauerm Natron), worin sich der Arsenspiegel augenblicklich lösen muss, den andern Theil vorsichtig in eine sehr kleine Flamme, indem man das Ende mit dem Spiegel etwas höher hält. Man beobachtet eine

bläulich-weiße Färbung der Flamme und nimmt auch den charakteristischen Knoblauchgeruch wahr, wenn man die Röhre schnell unter die Nase hält.

Hat man mehrere Körnchen, so kann man noch folgende Versuche machen:

Man bringt ein Körnchen in eine kleine Epruvette, schüttet ein wenig trockenes essigsäures Natron- oder Kali dazu und erhitzt. Es tritt ein eigenthümlicher Geruch von gebildetem Kakodyloxyd auf.

Man giebt zu einer heiss bereiteten wässerigen Lösung eines Arsenkörnchens einige Tropfen salpetersaures Silber und dann sehr vorsichtig mit einem dünnen Glasstab verdünnte Ammonlösung. Es entsteht der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

Man giebt zu der mit salzsäurehaltigem Wasser bereiteten Lösung eines Körnchens frisch bereitetes, starkes Schwefelwasserstoffwasser, um den gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervorzubringen.

Man oxydirt ein Körnchen zu Arsensäure, indem man es in einer Epruvette mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, verjagt dann den Ueberschuss von Salpetersäure, und setzt einige Tropfen Silberlösung und sehr vorsichtig Ammoniak hinzu, um den rothbraunen Niederschlag von arsenisaurem Silber zu erzeugen.

Sind dunkle Flitter oder Körnchen gefunden worden, so erweisen sie sich als Arsen (Fliegenstein) durch folgendes Verhalten:

Sie geben im Glasröhrchen Fig. 15 für sich (ohne Kohle) erhitzt einen Arsenpiegel. Sie verbreiten auf glühender Kohle den charakteristischen Knoblauchgeruch. Sie geben mit concentrirter Salpetersäure erhitzt arsenige Säure, wenn sie unvollständig, Arsensäure, wenn sie vollständig aufgelöst wurden. — Man prüft die Lösung auf arsenige oder auf Arsensäure, wie oben angegeben.

Der im Folgenden skizzirte Gang eignet sich, sämtliche Metallgifte in organischen Gemengen nachzuweisen.

Die zu prüfende Masse wird in einer Porcellanschale mit dem doppelten Gewicht reiner, mässig starker Salzsäure und gleichzeitig mit einer Federmesserspitze voll chlorsauren Kalis versetzt ¹⁾ und bei gelinder Wärme (am Wasserbade) digerirt. Man fährt mit dem Zusatz von kleinen Mengen chlorsauren Kali's so lange fort, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden und deutlich nach Chlor riecht; hierauf giebt man noch etwas chlorsaures Kali zu, erhitzt nun stärker (am Drathnetz über freiem Feuer), bis der Geruch nach Chlor verschwunden, lässt erkalten und die gebildete schmierige Masse sich absetzen, verdünnt mit destillirtem Wasser und filtrirt hierauf durch ein schwedisches Filter, weil es vorgekommen sein soll, dass ordinäres Filtrirpapier arsenhaltig war. — Den Rückstand, wir wollen ihn mit A bezeichnen, wäscht man einige Male mit Wasser, bewahrt ihn auf zur etwaigen Prüfung auf Blei, Silber oder Barium, vereinigt Filtrat und Waschwasser und leitet nun in diese Flüssigkeit unter Erwärmen Schwefelwasserstoffgas. Diess geschieht am besten in einem entsprechend geräumigen Kolben oder hohem Becherglas, welches während des Einleitens am Wasserbade erwärmt wird. Man leitet das Gas 12 bis 24 Stunden ununterbrochen ein und filtrirt nach mehrstündigem Stehenlassen (nach welcher Zeit die Flüssigkeit noch immer stark nach Schwefelwasserstoff riechen muss) die Flüssigkeit vom entstandenen Niederschlag durch ein schwedisches Filter. Der Niederschlag wird gewaschen, Filtrat und Waschwasser durch Eindampfen am Wasserbade concentrirt und in die concentrirte Lösung abermals längere Zeit Schwefelwasser-

¹⁾ War die Masse schon früher auf Blausäure, Phosphor und Alkaloide untersucht, so werden die Rückstände von diesen Operationen zur Untersuchung verwendet.

stoff eingeleitet. Entsteht abermals ein Niederschlag, so wird durch das nämliche Filter, welches den ersten Niederschlag enthält, filtrirt und der Rückstand gewaschen. Dieser Rückstand enthält die Metalle der Kupfer- und Arsengruppe, das Filtrat, **B**, enthält die Metalle der Eisengruppe, eventuell Barium, und wird zur Untersuchung aufbewahrt.

Wir berücksichtigen natürlich nur giftige Körper und haben uns daher um die Gruppe der Alkalien nicht zu kümmern. Es kommen allerdings häufig Vergiftungen mit Laugen vor, doch geschehen diese, sowie auch Vergiftungen mit Säuern, entweder in selbstmörderischer Absicht oder durch Irrthum, da die hervorstechenden Eigenschaften dieser Gifte sie für heimliche Mordanschläge unbrauchbar machen. Sollten trotzdem solche Fälle vorkommen, was z. B. bei an Kindern verübten Morden möglich wäre, so würden die pathologisch anatomischen Erscheinungen meist viel sichereren Aufschluss geben, als die chemische Untersuchung, da es sich gewöhnlich um Körper handelt, die in nicht unbeträchtlicher Menge schon im normalen Organismus vorkommen.

Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird am Filter mit Schwefelammonium mehrere Male übergossen, ausgesüsst; die Schwefelammoniumlösung **C** enthält die Körper der Arsengruppe, der Rückstand **D** die Körper der Kupfergruppe.

Bevor wir weiter gehen, soll noch bemerkt werden, dass zwei Körper und zwar Blei und Barium an zwei Orten, nämlich das Blei bei **A** und **D**, Barium bei **A** und **B** vorkommen können.

Untersuchung des Rückstandes **A** auf Blei, Silber und Barium.

In diesem Rückstande sind Blei und Barium als schwefelsaure Salze, Silber als Chlorsilber enthalten. — Es ist begreiflich, dass die genannten schwefelsauren Verbindungen nur nach Massgabe der in der organischen Masse vorhandenen Schwefelsäure und Schwefelmenge sich bilden konnten, dass also ein anderer Theil wohl in Form einer löslichen Verbindung anderen Orts gefunden werden kann.

Man untersucht den Rückstand **A** auf folgende Weise:

Man trocknet ihn vollständig aus und zerreibt ihn eventuell mit dem Filter. Die zerriebene Masse wird mit trockener Soda und mit Salpeter (dessen Menge sich nach der Menge der zu oxydirenden organischen Substanz richtet) in einer Reibschale innig gemischt und nach und nach in einen glühenden Porcellantiegel eingetragen. Die Verbrennung der organischen Substanz geschieht unter Verpuffung. Wäre nicht Alles verbrannt, so fügt man noch etwas Salpeter zu.

Die im Tiegel zurückgebliebene geschmolzene Masse wird im Tiegel mit Wasser aufgeweicht und die trübe Flüssigkeit in ein Becherglas geschüttet.

War in der Masse Silber enthalten, so findet sich dieses in metallischem Zustand entweder in Form von Kügelchen an der Wand des Tiegels oder als feiner grauer Bodensatz im Becherglas. Die Kügelchen oder der Bodensatz werden in Salpetersäure gelöst, wobei sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln; die salpetersaure Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Säure eingedampft, der Rückstand (salpetersaures Silber) in Wasser gelöst und mit Salzsäure und Ammoniak auf Silber geprüft. (S. allg. Theil.)

In die Lösung der Schmelze leitet man längere Zeit Kohlensäuregas. — Der Niederschlag enthält Blei oder Barium. Er wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure geprüft. Bei Gegenwart von Blei erzeugt Schwefelwasserstoff einen schwarzen, bei Gegenwart von Barium gar keinen Niederschlag. Schwefelsäure fällt beide Körper weiss, doch entsteht der Niederschlag von Blei langsam und ist krystallinisch, während Barium gleich milchweiss, voluminös und amorph fällt.

Wenn Salpetersäure etwas ungelöst lässt, so kann es noch aus schwefelsaurem Barium bestehen. Ueber die Untersuchung dieses Rückstandes siehe im allg. Theil.

Untersuchung des Filtrates **B** auf Zink, Chromsäure und Barium.

Die Untersuchung dieses Filtrates unterscheidet sich nicht von dem Gange, wie er im allgemeinen Theil für die Eisengruppe und die Gruppe der alkalischen Erden angegeben wurde, nur ist zu beachten, dass die Fällung des Chroms mit Ammoniak und Schwefelammonium durch die Gegenwart von organischen Substanzen verhindert werden könnte, das Chrom wäre in einem solchen Falle in der vom Schwefelammonium-Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Dieselbe wird zu diesem Nachweis zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpeter geschmolzen und in der in Wasser gelösten Schmelze, welche das Chrom nun als chromsaures Kali enthält, mit Hilfe der gewöhnlichen Reactionen die Chromsäure nachgewiesen.

Untersuchung der Schwefelammoniumlösung **C** auf Arsen, Antimon und Zinn.

Die Schwefelammoniumlösung enthält gewöhnlich noch organische Substanzen, die aus der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch Schwefelammonium wieder gelöst wurden; diese müssen, bevor man zur Untersuchung auf Arsen, Antimon und Zinn schreitet, zerstört werden. Diess wird erreicht durch folgendes Verfahren:

Die Lösung wird in einem Porcellanschälchen am Wasserbade eingedampft, der bräunlich gefärbte Rückstand mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet und wieder eingedampft und diese Manipulation so oft wiederholt, bis der Rückstand hellgelb geworden ist. Dieser Rückstand wird nun mit etwas Natronlauge befeuchtet und mit gepulvertem kohlensaurem Natron und gleichfalls fein zerriebenem Natronsalpeter innig verrieben. Die Mischung bringt man dann

in einen kleinen Tiegel, reibt das Schälchen mit etwas kohlensaurem Natron aus, bringt dieses gleichfalls in den Tiegel, erhitzt anfangs vorsichtig, später stärker, so lange bis die ganze Masse zu einer farblosen Flüssigkeit geworden, also keine organische Substanz mehr vorhanden ist. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht und die klare oder trübe Lösung entweder mit etwas doppelt kohlensaurem Natron versetzt, oder es wird Kohlensäure eingeleitet. Von dem etwa ungelösten Theil wird durch ein kleines schwedisches Filter abfiltrirt, und der Rückstand gewaschen. Das Filtrat a. enthält das Arsen als arsensaures Natron, der Rückstand b. Antimon als antimonsaures Natron und Zinn als Zinnoxid.

Durch das eben beschriebene Verfahren wird Antimon von Arsen quantitativ abgeschieden, da ersteres in antimonsaures Natron verwandelt in Wasser unlöslich wird, während letzteres in Form von arsensaurem Natron in's Filtrat übergeht. Eine Verwechslung von Antimon mit Arsen wird auf diese Weise unmöglich gemacht.

Nachweis und Bestimmung des Arsens im Filtrate a.

Die Flüssigkeit wird mit concentrirter, wässriger, schwefeliger Säure ¹⁾ längere Zeit erhitzt (um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, weil letztere bei der nachherigen Behandlung mit Schwefelwasserstoff leichter in Schwefelarsen überführt wird als die Arsensäure), hierauf die überschüssige schwefelige Säure am Wasserbade vollständig verjagt und in die wässrige Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fällt nun Arsentrisulfid aus. Dieses wird auf einem kleinen, schwedischen Filter gesammelt, gewaschen,

¹⁾ Bereitung der schwefeligen Säure. Concentrirte Schwefelsäure wird in einem Kolben (mit Gasentwicklungsrohr) mit Holzkohle erwärmt und das sich entwickelnde schweflige Gas in Wasser geleitet.

dann in Ammoniak gelöst, die ammoniakalische Flüssigkeit in einem früher gewogenen Schälchen zur Trockne verdampft und im Schälchen gewogen, und aus der Menge des gefundenen Arsentrisulfids die Menge der demselben entsprechenden arsenigen Säure berechnet.

Nehmen wir z. B. an wir hätten das Gewicht des Niederschlags + Schälchen = 10.2 Grm., das Gewicht des Schälchens allein = 10.0 Grm. gefunden. Ziehen wir letzteres von ersterem ab, so finden wir das Gewicht des Schwefelarsens = 0.2 Grm. Da aber 100 Arsentrisulfid 80.5 arseniger Säure entsprechen, so ergibt sich die Menge der gefundenen arsenigen Säure aus folgender Proportion:

$$100 : 80.5 = 0.2 : x$$

$$x = 0.161 \text{ Grm. arsenige Säure.}$$

Wiewohl nun durch die bisher beschriebenen Operationen alle Körper vom Arsen getrennt worden, dieses also ganz allein zurückblieb und eine Täuschung bei genauer Arbeit nicht gut möglich ist, begnügt man sich doch nicht damit, das Arsen als Schwefelverbindung dargestellt und gewogen zu haben, sondern trachtet die Verbindung in metallisches Arsen überzuführen, als der am meisten charakteristischen und für den Richter überzeugendsten Form. Diess geschieht auf folgende Weise:

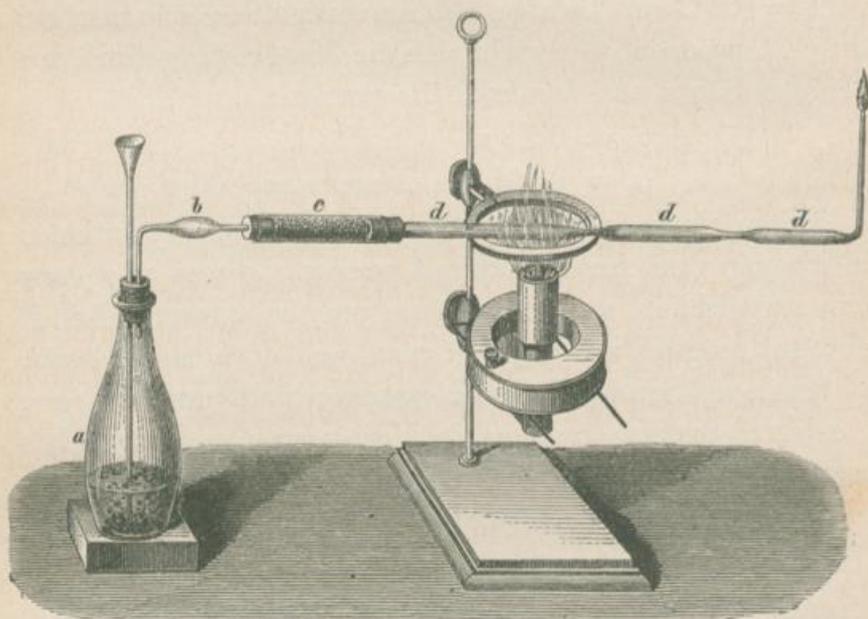
Der im Porcellanschälchen gewogene Schwefelniederschlag wird in demselben Schälchen mit rauchender Salpetersäure versetzt und abgedampft. Diess wiederholt man so oft, bis alles Schwefelarsen in Arsensäure und Schwefelsäure verwandelt ist. Nun entfernt man alle Salpetersäure, indem man den Rückstand mit destillirtem Wasser versetzt, die Lösung erhitzt und verdampft ¹⁾. Man fügt so oft Wasser

¹⁾ Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten dürfen nicht in den Marsh'schen Apparat gebracht werden, da dieselben die Reduction der arsenigen- oder Arsensäure verhindern würden.

hinzu und erhitzt, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Die nun restirende salpetersäurefreie Lösung wird behufs Reduction der Arsensäure zu metallischem Arsen, in den Marsh'schen Apparat gebracht, den man folgendermassen zusammensetzt:

Das mit einigen Stückchen arsenfreiem Zink beschickte Kölbchen a (Fig. 16) welches vermittelt eines doppelt

Fig. 16.



durchbohrten Korkes mit einem Trichter- und einem Gasleitungsrohr b versehen ist, wird mit dem, zum Trocknen des Gases bestimmten Chlorcalciumrohr c verbunden. An dieses schliesst sich ein aus strengflüssigem Glase verfertigtes Rohr d. Das Glasrohr soll etwa 1 Cm. im Durchmesser haben und wird an zwei Stellen durch Ausziehen verengt. Das rechtwinklig gebogene Ende der Röhre läuft in eine Spitze mit kleiner Oeffnung aus. Die verschiedenen Stellen der Glasröhre müssen zweckmässig unterstützt werden, um

das Abbiegen derselben während des Erhitzens zu vermeiden. Derjenige Theil, welcher erhitzt wird (er befindet sich immer hinter der verengten Stelle), wird am besten durch den Ring eines eisernen Stativs, das rechtwinklig gebogene Ende mittelst eines Postaments oder einer Klemme unterstützt, resp. festgehalten.

In das Kölbchen a bringt man nun durch die Trichter-
röhre etwas Wasser und verdünnte Schwefelsäure, worauf bei reinem Zink eine langsame Gasentwicklung beginnt ¹⁾.

Ist die Gasentwicklung gleich von vorne herein eine stürmische, so sind die Reagentien nicht rein, möglicherweise sogar arsenhaltig.

Um alle Luft aus dem Apparate durch den sich entwickelnden Wasserstoff zu vertreiben, und die Gefahr einer Explosion, beim nachherigen Erhitzen, zu vermeiden, lässt man die Gasentwicklung etwa eine Viertelstunde von Statten gehen, bevor man zum Erhitzen der Röhre schreitet. Sollte die Entwicklung eine gar zu langsame sein, so kann man sie dadurch beschleunigen, dass man in die Trichterröhre einen Tropfen Platinchloridlösung fallen lässt.

Nach dem Verstreichen der angegebenen Frist zündet man das entweichende Gas an und sorgt dafür, dass das Flämmchen während der ganzen Versuchsdauer brenne; man verschafft sich dadurch einen Maassstab für die Stärke der Gasentwicklung.

Man erhitzt hierauf das auf dem eisernen Ring ruhende Stück des Glasrohrs hinter der verengten Stelle mittelst eines breitspaltigen Brenners durch $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde und beobachtet von Zeit zu Zeit, ob sich vor der erhitzten Stelle kein grauer oder bräunlicher Anflug

¹⁾ Man überzeugt sich vom Schliessen des Apparates, indem man die kleine Oeffnung am rechtwinklig gebogenen Theil des Glasrohres mit dem Finger verschliesst. Die Flüssigkeit muss im Trichterrohr steigen.

zeigt; diess geschieht am besten so, dass man unter die zu beobachtende Stelle der Röhre ein weisses Porcellantellerchen hält.

Es ist diese Vorsicht auch dann anzuempfehlen, wenn man sich durch Vorversuche von der Reinheit der Reagentien überzeugt hat, da es nicht unmöglich ist, dass dieselben mittlerweile zufällig wieder verunreinigt worden wären.

Hat man sich nun von der Reinheit der Reagentien überzeugt (im entgegengesetzten Falle müssten natürlich andere Reagentien verwendet werden), so bringt man die auf Arsen zu prüfende, wie früher angegeben von Salpetersäure befreite Flüssigkeit portionenweise durch das Trichterrohr in den Marsh'schen Apparat. Man darf nie die ganze Flüssigkeit auf einmal eingiessen, weil die Gasentwicklung so stürmisch werden könnte, dass Arsenwasserstoff unzersetzt entweicht.

Man wartet mit dem Zugiessen von neuen Portionen, bis man merkt, dass der anfangs entstandene Arsenspiegel vor der erhitzten Stelle nicht mehr stärker wird. Hat man schon mit den ersten Portionen einen genügend starken Spiegel erhalten, so erhitzt man das Rohr hinter der zweiten verengten Stelle, um einen zweiten Spiegel zu erhalten. Der eine Spiegel wird dem Gutachten beigegeben, der andere dient dazu, noch einige charakteristische Reactionen des Arsens zu versuchen.

Hat man nun auch einen zweiten, genügend starken Spiegel dargestellt, so entfernt man den Brenner, lässt also das Gas unzersetzt durch die Röhre passiren, und hält in die kleine Flamme eine kalte weisse Porcellanplatte oder Schale. Es werden sich schwarze, glänzende Flecke zeigen ¹⁾.

¹⁾ Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass man die Flamme nicht zu lange auf ein und dieselbe Stelle des Porcellanschälchens wirken

Das Princip des ganzen, bisher geschilderten Verfahrens ist klar. Durch das Zusammenbringen von Zink und Schwefelsäure wird Wasserstoffgas entwickelt. Wird nun in die Flüssigkeit, welche Wasserstoff in statu nascendi enthält, arsenige- oder Arsensäure gebracht, so findet ein Reductionsprocess statt. Der Sauerstoff der genannten Säuren verbindet sich mit dem entstehenden Wasserstoff zu Wasser, und das Arsen zu Arsenwasserstoffgas. Dieses letztere streicht nun durch die Röhre, wird an der erhitzten Stelle zersetzt in Wasserstoff und metallisches Arsen, welches letztere sich als glänzender Metallspiegel, oder bei geringer Menge, als grauer oder brauner Anflug, an den kälteren Theil der Röhre niederschlägt. Wird die Röhre in ihrer Continuität nicht mehr erhitzt, so strömt das Gas unzersetzt bis zur Oeffnung der Röhre, wird aber durch die Hitze der Flamme nun hier zersetzt, und metallisches Arsen lagert sich auf eine, in die Flamme gehaltene kalte Porcellanschale ab.

Wird die Röhre in ihrer Continuität nicht erhitzt, so beobachtet man eine eigenthümliche, fahle, bläulich-weiße Färbung der Flamme; sie ist sehr charakteristisch und rührt von dem sich verflüchtigenden Arsen her.

Hat man Spiegel und Flecken in genügender Anzahl erhalten, so bläst man das Flämmchen aus und lässt den Rest von Arsenwasserstoffgas in eine, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte, verdünnte Silberlösung treten, indem man die Röhre d dreht, so dass der rechtwinklig gebogene Theil nach abwärts gekehrt, in ein kleines, die Silberlösung enthaltendes Bechergläschen getaucht werden kann. Das salpetersaure Silber wird beim Durchpassiren des Gases zersetzt, der Arsenwasserstoff wird auf Kosten der Salpetersäure zu arseniger Säure und Wasser oxydirt und Silber scheidet sich metallisch aus.

Diese Flüssigkeit wird vom abgeschiedenen Silber abfiltrirt und das Filtrat äusserst vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silber) ist charakteristisch für arsenige Säure.

lassen soll, da sich durch Erhitzen desselben leicht wieder ein Theil des Arsens verflüchtigen könnte.

Es versteht sich von selbst, dass man diese Reaction nur dann vornimmt, wenn man genügend starke Spiegel erhalten hat. Auch die Flecken auf kaltem Porcellan versucht man nur dann zu erzeugen, wenn die Menge des vorhandenen Arsens hiezu augenscheinlich genügt.

Die erhaltenen Spiegel und Flecken werden nun auf folgende Weise behandelt:

Es wurde schon erwähnt, dass, wenn man zwei Spiegel erhalten hat, einer derselben dem Gutachten beigegeben werden muss. Man schmilzt das Stück des Glasrohres, welches ihn enthält, an beiden Enden zu, und legt es in eine kleine Schachtel.

Den zweiten Spiegel verwendet man zu Versuchen. Er wird zu diesem Zwecke mit einer feinen Feile in mehrere Stücke zerschnitten.

Ein Stück wird in eine Lösung von chlorfreiem unterchlorigsaurem Natron ¹⁾ getaucht, oder auch mit einem Tropfen dieser Lösung betupft. Besteht der Spiegel aus Arsen, so muss er bei dieser Behandlung augenblicklich verschwinden. Antimonspiegel lösen sich in unterchlorigsaurem Natron nicht.

Ein anderes Stück des Arsenspiegels wird über einer sehr kleinen Flamme erhitzt. Die Flamme färbt sich durch das sich verflüchtigende Arsen bläulich-weiss und man bemerkt den für Arsen charakteristischen Knoblauchgeruch, wenn man das erhitzte Stück schnell zur Nase führt.

Einen Theil des Spiegels kann man in ein oder zwei Tropfen verdünnten Schwefelammoniums lösen und diese Lösung dann in einem kleinen Porcellanschälchen eintrocknen lassen; es bleibt ein gelber in Salzsäure unlöslicher Rückstand.

¹⁾ Bereitet durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von kohlen-saurem Natron.

Betupft man einen Arsenflecken mit concentrirter Salpetersäure, neutralisirt man dann äusserst vorsichtig mit einer Spur Ammoniak und fügt zu dieser Lösung einen Tropfen salpetersaures Silber, so entsteht der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

Auf die im Vorstehendem angegebene Weise werden auch die Arsenflecken geprüft, welche auf Porcellan erzeugt wurden.

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Schwefelarsen muss manchmal bei zu geringen Mengen des vorgefundenen Giftes unterbleiben.

In einem solchen Falle wird das Filtrat **a** mit Schwefelsäure versetzt und so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure (herrührend vom Schmelzen mit Salpeter) vertrieben ist. Man erkennt diesen Punkt an dem Auftreten von dichten weissen Schwefelsäuredämpfen. Diese Flüssigkeit wird nun nach dem Erkalten auf die früher angegebene Weise, im Marsh'schen Apparat geprüft.

Um aber doch wenigstens annähernd etwas über die Menge des gefundenen Arsens aussagen zu können, bereitet man sich Arsenspiegel aus gewogenen Mengen arseniger Säure und zwar aus 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$ Milligramm arseniger Säure. Durch Vergleichen der aus dem Corpus delicti gewonnenen Spiegel mit diesen, aus gewogenen Mengen Arsenik erhaltenen, gelangt man zu einer approximativen Bestimmung des vorgefundenen Arseniks.

Bei der Darstellung der Spiegel ist darauf zu achten, dass die Versuche im Marsh'schen Apparat immer gleich lange fortgesetzt werden. Es ist unstatthaft, den einen etwa nach einer Viertelstunde, den anderen aber erst nach einer Stunde zu unterbrechen.

Nachweis und Bestimmung des Antimon und Zinn
im Rückstande **b**.

Der sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird sammt dem Filter in einen Porcellantiegel gebracht und so lange erhitzt, bis alle Kohle verschwunden ist. Hierauf bringt man in den Tiegel ein Stückchen Cyankalium und erhitzt bis zum Glühen. Antimonsaures Natron und Zinnoxid werden durch diese Operation zu metallischem Antimon und Zinn reducirt und die Schmelze färbt sich daher bei Gegenwart der genannten Metalle grau. Sie wird in Wasser gelöst. Die in demselben unlöslichen Metallflitter oder Körnchen werden gesammelt, mit Wasser abgespült, und können nach dem Trocknen direct gewogen werden.

Zur Entscheidung, ob die Körnchen oder Flitter aus Zinn oder Antimon bestehen, werden sie mit etwas Salzsäure erwärmt. Zinn löst sich sehr leicht, während Antimon ungelöst bleibt. Man prüft die entstandene Lösung von Zinnchlorür, indem man einen Tropfen derselben in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid fallen lässt. Bei sehr geringen Mengen von Zinn entsteht eine, von Calomel herrührende, weisse Trübung, bei grösseren Mengen eine Ausscheidung von metallischem, grauem Quecksilber.

Eine Lösung von Zinnchlorür giebt mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag.

Fallen diese Reactionen negativ aus, so bestehen die Metallkörner oder Flitter aus Antimon. Man löst sie zur Ueberzeugung in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure. Einen Theil der entstandenen Lösung versetzt man mit etwas Wasser; es entsteht eine weisse Trübung oder Ausscheidung (basisches Antimonchlorid = Algarothpulver), die sich in Salzsäure wieder löst. Ein anderer Theil der

Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzt, giebt den charakteristischen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfid.

Untersuchung des Rückstandes **D** auf Kupfer, Quecksilber und Blei.

Der Rückstand wird mit dem Filter in eine Porcellanschale gebracht, mit Salzsäure übergossen und unter Zusatz von kleinen Mengen chlorsauren Kali's längere Zeit in der Wärme digerirt. (Vergl. das über die Zerstörung organischer Substanzen Gesagte im Eingang des Kapitels „Untersuchung auf metallische Gifte“). Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, dampft das Filtrat stark ein, um die überschüssige Säure zu verjagen und prüft nun weiter so auf Metalle der Kupfergruppe, wie das im allgemeinen Theil angegeben ist.

Nachtrag zu den Giften.

Solanin.

Solanin ist der giftige Bestandtheil der Kartoffelkeime. Er kommt auch in anderen Solanaceen vor, z. B. in den Früchten des Nachtschattens (*Solanum nigrum* L.) und in *Solanum Dulcamara* L.

Es ist nicht ausgemacht, ob Solanin ein Alkaloid ist, manche zählen es zu den Glucosiden, weil es mit Säuren behandelt als Spaltungsproduct Zucker liefert.

Der Nachweis geschieht auf folgende Weise:

Das Untersuchungsobject wird mit Wasser, und falls es nicht schon von vorneherein sauer reagirt, unter Zusatz von etwas Salzsäure (gerade bis zur deutlich saueren

Reaction!) in der Kälte kurze Zeit macerirt. (Erwärmen und längere Maceration muss vermieden werden.) Der wässrige Auszug wird mit Magnesia neutralisirt und bis auf ein kleines Volum eingedampft, und nach dem Erkalten filtrirt. Der Rückstand am Filter wird mit Alkohol oder Amylalkohol ausgekocht und kochend heiss filtrirt. Waren irgend grössere Mengen von Solanin vorhanden, so gelatinirt das Filtrat nach dem Erkalten. Der Auszug mit Amylalkohol soll so stark gelatiniren, dass bei einem Verhältniss von 1 : 2000 das Gefäss mit der Gelatine, ohne Gefahr etwas zu verschütten, umgekehrt werden kann.

Das Gelatiniren bildet das characteristische Erkennungszeichen für Solanin.

Ist die alkoholische Lösung sehr verdünnt, so scheidet sich das Solanin beim Verdunsten manchmal in nadel- oder haarförmigen Krystallen ab.

Der Geschmack des Solanins ist bitter, etwas brennend.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es sich zunächst orangegelb, dann vorübergehend violett und schliesslich braun.

Mit concentrirter Salzsäure behandelt spaltet es sich in Solanidin und Zucker (s. oben). Letzteren kann man nachweisen, indem man die Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch macht, dann in einer Epruvette mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung versetzt und kocht. (Abscheidung von rothem Kupferoxydul durch Reduction.)

Carbolsäure (Phenylsäure).

Die Carbolsäure giebt sich durch ihren eigenthümlichen Geruch sehr leicht zu erkennen.

Hat man sie aus Gemengen abzuscheiden, so verdünnt man dieselben zunächst mit Wasser, colirt ab, bringt zur Flüssigkeit so viel Bittersalz, als dieselbe bei gelindem

Erwärmen zu lösen vermag, säuert mit etwas Schwefelsäure an, und destillirt dann $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit ab.

Im Destillate findet man die Carbolsäure bei irgend grösserer Menge derselben in Form von öligen Tropfen; oder aber man weist sie mit Eisenchlorid nach, welches in einer Lösung von Carbolsäure eine schöne, blauviolette Färbung hervorruft.

Mit einer hinreichenden Menge von Bromwasser versetzt, giebt eine wässrige Lösung von Carbolsäure einen weissen, flockigen Niederschlag (Tribromphenol).