

Toxicologisch-chemische Untersuchungen.

EINLEITUNG.

In dieser kurzen Anleitung zur Einführung in das weite Gebiet der toxicologisch-chemischen Analyse sollen nicht etwa ausführlich sämtliche hier in Frage kommenden Methoden, auch nicht sämtliche für den Ernstfall zu berücksichtigenden Umstände besprochen werden; dafür besitzen wir ausgezeichnete Werke, besonders *Otto*, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und *Dragendorff*, Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften, deren Studium nur ernstlich empfohlen werden kann für Jeden, der sich im Ernstfalle mit dem Nachweis von Giften zu beschäftigen hat. Hier sollen nur die Grundsätze gegeben werden zur ersten Einführung in dieses Gebiet, wie solche etwa in einem kurzen Practicum geschehen kann. Es sollen von Giften berücksichtigt werden: Phosphor und Blausäure, dann die wichtigsten Metallgifte, von den Alkaloiden und sonstigen organischen Giften nur die wichtigsten und leicht nachweisbaren, ferner, weil von speziellem Interesse für den Pharmaceuten, Alkohol, Chloroform und Carbonsäure. Es dürfte diese Auswahl zur Einleitung, zur Ausführung von Uebungsanalysen genügen.

Ehe wir zur Besprechung der Methoden übergehen, noch ein paar Worte bezüglich der selbstverständlich zu verlangenden Reinheit, bzw. Prüfung der verwendeten Reagentien.

1. Als Wasser ist selbstverständlich nur völlig reines destilliertes Wasser zu verwenden; ebenso ist reiner Alkohol und reiner Aether zu nehmen, ebenso reines Chloroform. Amylalkohol soll den Siedep. 130—132° zeigen; er darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. (Eventuell durch Rektifikation zu reinigen und frisch zu verwenden!)

2. Die konz. Schwefelsäure entspreche im Allgemeinen den Anforderungen des Arzneibuches an *Acidum sulfuricum*, nur muss sie auf Arsen (unter Verwendung nicht zu geringer Mengen) mittelst des *Marsh'schen* Apparates geprüft sein. An die verdünnte Schwefelsäure sind die gleichen Anforderungen zu stellen.

3. Dasselbe gilt von der Salzsäure. Da sie im Handel

meist nicht rein zu haben ist, stelle man sie aus roher (nicht aus reiner) Säure des Handels nach dem in der *Kahlbaum'schen* Fabrik üblichen, von *Otto* folgendermassen beschriebenen Verfahren her: „Man behandelt die rohe Säure, erforderlichen Falls nach vorangegangener Verdünnung auf das spez. Gew. 1,12, zweckmässig unter häufigem Bewegen, mit gewaschenem Schwefelwasserstoff, bis sie eben danach riecht, lässt dann in geschlossenem Gefäss 24 Stunden bei 30—40° stehen, leitet nochmals das Gas ein u. s. w., bis die Säure dauernd danach riecht. Dann lässt man sie durch ruhiges Stehen möglichst klären, decantiert, beseitigt die letzten Reste der suspendierten Stoffe sorgfältigst durch Filtration und destilliert endlich die nun bereits arsenfreie, noch schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Säure zur Beseitigung der andern Verunreinigungen. Die ersten Anteile des Destillates, welche die Spuren des Schwefelwasserstoffgases enthalten, werden vorweggenommen. Was dann übergeht, bis ungefähr nur noch $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Säuremenge in der Retorte sich befindet, ist ein völlig reines Präparat; Eisen kann darin nicht enthalten sein, da dasselbe nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur im Zustande von nicht flüchtigem Chlorür zugegen ist.“

4. Bezüglich der Salpetersäure genügen die bezüglich der Reinheit gegebenen Bestimmungen des Arzneibuches; die beim Arsennachweis verwendete Säure muss selbstverständlich arsenfrei sein. Zur Prüfung mengt man die Salpetersäure mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und neutralisiert mit Ammoniak; die Flüssigkeit wird erwärmt, bis Wasser und Ammoniumnitrat verflüchtigt sind, der Rückstand von Ammoniumsulfat dann im *Marsh'schen* Apparat geprüft.

5. Zur Prüfung der Reinheit der Essigsäure genügen die Vorschriften des Arzneibuches; Weinsäure ist besonders auf Blei zu prüfen.

6. Schwefelwasserstoff wird man für diese Uebungsanalysen aus Schwefeleisen nach der gewöhnlichen Methode entwickeln können; für eigentliche gerichtliche Zwecke ist die Entwicklung aus Calcium- oder Baryumsulfid zu empfehlen.

7. Schwefelammonium wird am besten frisch aus reinem Ammoniak durch Einleiten von Schwefelwasserstoff dargestellt.

8. Für Ammoniak genügen zur Prüfung die Vorschriften des Arzneibuches; bez. der Prüfung auf Arsen s. oben 4!

9. Bezüglich Kali und Natron sei auf eventuellen Arsengehalt aufmerksam gemacht.

10. Zink ist nach *Marsh* auf Arsen zu prüfen; soll auch phosphorfrei sein (vgl. pag. 5).

I. Vorprüfung.

Die auf Gifte zu prüfenden Objekte, sei es zu Uebungs-

analysen mit Giften versetztes Bier, seien es konsistentere Massen, unterzieht man zunächst einer sorgfältigen Prüfung auf Geruch und Geschmack. Man wird am Geruche leicht die Gegenwart von Phosphor, Blausäure, Chloroform u. s. w. erkennen, ebenso wird z. B. der bittere Geschmack von Strychnin u. s. f. nicht zu verkennen sein. (Dass man bei der Geschmacksprobe vorsichtig sein muss, nicht grössere Mengen verschlucken darf, ist wohl selbstverständlich.) — Liegen breiartige Massen vor, so kann auch sorgfältige Durchmusterung, unter Umständen mit Schlämmversuchen verbunden, von Vorteil sein. Es sei in dieser Hinsicht z. B. erwähnt, dass man gegebenen Falls porzellanartige Stückchen von Arsenik, schwarze Flitterchen von metallischem Arsen (Fliegenstein) leicht in dieser Weise aus dem Brei isolieren kann. Auch auffallende Färbungen, z. B. durch Bleichromat, wären zu berücksichtigen und passend für den weiteren Gang der Untersuchung zu verwerthen. Phosphor giebt sich meist durch Leuchten beim Erwärmen im Dunkeln zu erkennen.

Speziell sind hier Vorprüfungen auf Phosphor mit Silbernitratpapier und auf Blausäure mit Guajakharzkupferpapier anzustellen.

Giebt man zur Vorprüfung auf Phosphor die zu prüfende Masse in einen Kolben, befestigt in einem auf den Kolben passenden Kork einen mit Silbernitratlösung befeuchteten Streifen Filtrierpapier und erwärmt gelinde, so wird, falls Phosphor vorhanden, der Papierstreifen geschwärzt werden. Es wird durch den Phosphordampf das Silbernitrat zu Phosphorsilber (und Silber) reduziert unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorsäure. — Da die Schwärzung auch auf Bildung von Schwefelsilber (Gegenwart von Schwefelwasserstoff in fauligen Massen z. B.) beruhen könnte, kann man neben dem Silbernitratpapier noch einen mit alkalischer Bleinitratlösung getränkten Papierstreifen einhängen. Dieser wird von Phosphordämpfen nicht gebräunt, dagegen durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Bleisulfid. — Da auch reduzierende Gase das Silberpapier bräunen, ist der Nachweis des Phosphors nicht durch diese Reaktion allein zu erbringen; die Bräunung zeigt nur, dass, wie weiter zu besprechen, auf Phosphor zu prüfen ist.

Zur Vorprüfung auf Blausäure benutzt man in analoger Weise Papierstreifen, die Guajakharz und Kupfersulfat enthalten. Man trinkt die Streifen mit frisch bereiteter Guajak-tinktur, lässt den Alkohol verdunsten und benetzt dann mit der verdünnten wässerigen Kupfersulfatlösung (1:2000). — Ist Blausäure im Objekt vorhanden, so tritt äusserst rasch Blaufärbung ein. Die Masse ist mit Weinsäure schwach anzusäuern und ganz gelinde zu erwärmen. — Tritt keine Blaufärbung ein, so ist Blausäure abwesend; doch beweist nicht etwa umgekehrt die Färbung positiv die Gegenwart von Blau-

säure. Auch Ammoniak, Salzsäure und andre flüchtige Stoffe können Blaufärbung hervorrufen. Es ist sonach die Blausäure dann noch weiter nachzuweisen, wie besprochen werden soll.

(Dass die weiter zu prüfenden Objekte hier nicht mit Silbernitrat, bez. Kupfersulfat verunreinigt werden dürfen, braucht wohl nicht eigens erwähnt zu werden.)

II. Prüfung auf flüchtige Gifte.

(Nachweis von Phosphor, Blausäure, Alkohol, Chloroform und Carbolsäure.)

a. **Nachweis von Phosphor.** *Phosphor* wird am besten dadurch nachgewiesen, dass man ihn im *Mitscherlich'schen* Apparate in Dampfform überführt und das charakteristische Leuchten (*Phosphorescieren*) der Dämpfe bei Oxydation beobachtet. Die zu untersuchende, gegebenen Falls mit Wasser genügend verdünnte Masse, mit etwas Weinsäure angesäuert, giebt man in den *Erlenmeyer'schen* Kolben des im Dunkelmzimmer aufgestellten und vor jedem Lichtzutritt geschützten *Mitscherlich'schen* Apparates. (In den Kolben ist mittelst Korkes eine schräg abgeschliffene zweimal rechtwinklig gebogene Gasableitungsröhre eingesetzt; diese ist am andern Ende mit einem *Liebig'schen* Kühler passend verbunden. Unter dem Kühler steht ein Kölbchen mit Wasser zum Auffangen des Destillates.) Erwärmt man nun den auf einem Drahtnetz oder einer Asbestplatte stehenden Kolben, so wird man, wenn allmählich die Destillation beginnt, zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit einzelne leuchtende Punkte beobachten, dann wird sich meist plötzlich der ganze Kolben mit leuchtendem Dampfe erfüllen; ist hier rasch der Sauerstoff verbraucht, so steigen die Phosphordämpfe in das Gasableitungsrohr, und dort wird man nun erst im aufsteigenden Schenkel, später besonders auf der wagerechten Rohrstrecke ein charakteristisch leuchtendes Wölkchen sich hin und her bewegen sehen. Schliesslich setzt sich die Erscheinung noch eine Zeit lang im Kühler fort.

In dem Kölbchen werden sich, wenn etwas grössere Phosphormengen in Frage kommen, kleine Phosphorkügelchen kondensieren, jedenfalls aber wird, wenn überhaupt Phosphor im Untersuchungsobjekt vorhanden war, das Wasser phosphorige Säure enthalten. Zum Nachweise oxydiert man sie mit Salpetersäure oder Chlorwasser zu Phosphorsäure und weist diese in bekannter Weise mit Molybdänsäure oder als Magnesiumammoniumphosphat nach.

Untersucht man in dieser Weise alkoholhaltige Massen, so wird das Leuchten erst eintreten, wenn der Alkohol der Hauptmasse nach verdunstet ist. Will man den Phosphor in Zündholzköpfchen nachweisen, so giebt man, da diese oxydierende Stoffe (Mennige, Braunstein u. s. w.) enthalten

können, der zu erhitzenden Flüssigkeit einen reduzierenden Körper (Eisenvitriol) zu.

Man kann auch nach *Scheerer* die auf Phosphor zu prüfenden Objekte einer Destillation im Kohlensäurestrom unterwerfen; es geht der Phosphor nichtleuchtend über. Leitet man die Dämpfe in Silbernitratlösung, so scheidet sich ein Gemenge von Phosphorsilber und Silber aus, während Phosphorsäure in Lösung geht. Diese Methode kann in folgender Weise zur annähernden quantitativen Bestimmung benutzt werden. Man giebt das Objekt (mit Wasser verdünnt und angesäuert) in einen passenden Kolben mit Gaszuführungs- und Abführungsrohr und eingesetztem Trichterrohr; die Zuführung verbindet man mit einem Kohlensäureentwickler, aus dem gewaschene Kohlensäure zugeführt werden kann; an das Gasableitungsrohr schliesst ein schräg abwärtsgehender *Liebig'scher* Kühler an: an diesen sind 2—3 Absorptionsfläschchen mit verdünnter Silbernitratlösung angefügt. Man leitet zunächst, ohne den Destillationskolben zu erwärmen, Kohlensäure durch den Apparat, um die Luft zu verdrängen, dann erwärmt man den Kolben und destilliert (unter zeitweiligem Nachfliessenlassen von Wasser durch das Trichterrohr) mehrere Stunden lang. In den beiden vorderen Absorptionsfläschchen wird sich ein schwarzer Niederschlag bilden; der Inhalt des dritten Fläschchens soll nicht getrübt werden, d. h. die beiden ersten genügend Silberlösung zur Absorption enthalten. Man vereinigt schliesslich den Inhalt der Absorptionsfläschchen, spült die Verbindungsstücke mit Salpetersäure aus und oxydiert nun das Ganze mit etwas Salpetersäure bis zur Lösung. Aus der Lösung fällt man das Silber mit Salzsäure, engt das Filtrat ein und bestimmt schliesslich die Phosphorsäure in üblicher Weise als Magnesiumammoniumphosphat, bzw. als Magnesiumpyrophosphat.

Den Niederschlag von Phosphorsilber kann man auch nach der *Dusart-Blondlot'schen* Methode als solchen erkennen; es könnten ja auch andere schwarze Niederschläge, z. B. Schwefelsilber hier entstanden sein. Diese Methode beruht darauf, dass Phosphorsilber durch naszierenden Wasserstoff in Phosphorwasserstoff übergeführt wird, der angezündet mit grüner Flamme verbrennt. Man entwickelt zu diesem Behufe in einer Gasentwicklungsflasche aus reinem phosphorfreiem Zink mittelst verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas; dies Gas leitet man durch ein Rohr, das mit Kalistücken beschickt ist, und lässt es schliesslich zur Verbrennung durch ein mit Platinspitze versehenes Röhrchen austreten, das durch Umwickeln mit feuchtem Papier gekühlt werden kann. Hat man — nach Verdrängen der Luft — den ausströmenden Wasserstoff entzündet, brennt dieser mit farbloser (nicht grüner) Flamme, und spült man nun durch das Trichterrohr des Entwicklungsapparates das zu prüfende vermutliche Phosphorsilber

in den Apparat, so zeigt die Wasserstoffflamme bald im Innern einen grünen Kegel, wenn wirklich Phosphorsilber vorlag.

(Diese *Dusart-Blondlot'sche* Methode lässt sich auch benutzen, um Phosphor selbst dann noch nachzuweisen, wenn er durch Oxydation bereits in phosphorige Säure übergegangen ist. Man extrahiert die zu prüfende Masse mit Wasser, um die phosphorige Säure in Lösung zu bringen, reduziert diese mit Zink- und Schwefelsäure zu Phosphorwasserstoff, führt diesen, wie oben, in Phosphorsilber über und prüft letzteres dann in der angegebenen Weise.)

b. Nachweis von Blausäure. Die Blausäure lässt sich aus den Objekten durch Destillation abscheiden; aus Alkalicyaniden lässt sie sich hiebei durch Weinsäure in Freiheit setzen. (Auch Quecksilbercyanid giebt hiebei wenigstens z. T. seine Blausäure ab.) Hat man deshalb durch die Vorprüfung die wahrscheinliche Anwesenheit der Blausäure erkannt, so unterwirft man die zu prüfende Flüssigkeit (oder die genügend mit Wasser verdünnte Masse) nach Ansäuern mit Weinsäure in einem Kölbchen mit vorgelegtem *Liebig'schen* Kühler der Destillation. Die Blausäure findet sich bereits in den ersten Anteilen des übergehenden Destillates, das in einem Kölbchen mit etwas Wasser aufgefangen wird. — Ist neben Blausäure Bittermandelöl vorhanden, wie bei Vergiftungen mit Bittermandelwasser, so wird — später besonders — Bittermandelöl übergehen und die Flüssigkeit in der Vorlage wird sich trüben. Man wechsele dann, wenn bei gelindem Erwärmen ein Teil übergegangen, die Vorlage und erhitze nun das Destillationskölbchen stärker, um im zweiten Teile des Destillates das Bittermandelöl nachzuweisen.

Zum Nachweise nun der Blausäure im Destillate, das meist den charakteristischen Bittermandelgeruch der Säure zeigen wird, dienen die Berlinerblau- und die Rhodanreaktion.

1. Berlinerblaureaktion. Man giebt zu einem Teile der Lösung je einige Tropfen Natronlauge, Ferrosulfat- und Eisenchloridlösung und lässt unter öfterem Umschütteln einige Zeit lang stehen. Nun giebt man Salzsäure zu; der Niederschlag von Eisenhydroxyduloxyd verschwindet und es bildet sich sofort oder allmählich ein Niederschlag von Berlinerblau. (Vgl. qualit. Analyse, pag. 70!)

2. Rhodanreaktion. Zu einem weiteren Teil des Destillates giebt man einige Tropfen Natronlauge, sowie etwas schwach gelbes, nicht zu altes Schwefelammonium und verdampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne. Nimmt man den Rückstand in Wasser auf, giebt verdünnte Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zu und dann einige Tropfen Eisenchloridlösung, so tritt unter Bildung von Eisenrhodanid blutrote Färbung ein. (Vgl. qualit. Analyse, pag. 71!)

(Will man in den später bei stärkerem Erhitzen überge-

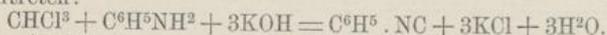
gangenen Teilen des Destillates Bittermandelöl nachweisen, so überzeuge man sich zunächst, ob der Bittermandelölgeruch, der auch von Blausäure allein herrühren könnte, nicht durch Zusatz von Silbernitratlösung verschwindet. Verschwindet er nicht, so schüttele man die trübe Lösung mit Aether aus; die ätherische Lösung hinterlässt dann bei vorsichtigem Verdunsten das Bittermandelöl, das am charakteristischen Geruche zu erkennen ist, auch durch Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat in Benzoesäure — Fp. 120 — übergeführt werden kann. Diese kann aus dem wässerigen Gemisch mit Aether extrahiert werden. — Nitrobenzol zeigt ähnlichen Geruch wie Bittermandelöl; der Geruch verschwindet jedoch, wenn man mit Zinn und Salzsäure reduziert. Es wird das Nitrobenzol hierbei in salz. Anilin übergeführt; versetzt man jetzt mit Kalilauge im Ueberschuss, so tritt, besonders bei gelindem Erwärmen, der charakteristische Geruch des Anilins auf.)

Zur quantitativen Bestimmung der Blausäure destilliert man sie in besprochener Weise aus dem Objekte ab und fällt sie aus der erhaltenen wässerigen Lösung durch Zusatz von Silbernitrat als Cyansilber. Dies sammelt man auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. (Fürchtet man, dass aus dem Untersuchungsobjekt bei der Destillation Salzsäure in die Vorlage übergegangen sein könnte, so rektifiziert man zuvor die Blausäure, nachdem man etwas Borax zugefügt hat; Salzsäure bleibt zurück, Blausäure geht über.)

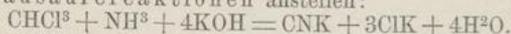
c. **Nachweis von Alkohol.** Zum Nachweise von Alkohol in Gemengen, Tinkturen etc. destilliert man — am besten nach Abstumpfung durch Natriumcarbonat resp. nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion — im Wasserbade bei vorgelegtem Kühler ab; der Alkohol wird sich in den ersten Anteilen des Destillates finden und sich wohl ohne Weiteres am Geruch erkennen lassen. (Der Alkoholgehalt ergibt sich aus dem spezifischen Gewichte des gemessenen Destillates. Ist der Alkohol sehr verdünnt, so rektifiziere man ihn — selbstverständlich unter geeigneter Kühlung — nach Zusatz von trockenem Kaliumcarbonat.) — Man konstatiere zunächst die Entzündlichkeit. Dann gebe man zu einem andern Teile etwas Schwefelsäure und Kaliumdichromat und erwärme; es wird der Geruch nach Aldehyd auftreten. Erwärmt man eine weitere Probe mit konz. Schwefelsäure und Natriumacetat, so giebt sich der Geruch nach Essigäther zu erkennen. Giebt man endlich zu einem Teile des Destillates etwas Jod, entfärbt mit konz. Kalilauge und erwärmt gelinde, so entsteht ein citronengelber, krystallinischer Niederschlag von Jodoform.

d. **Nachweis von Chloroform (Chloralhydrat).** Chloroform wird seine Gegenwart in zu prüfenden Objekten durch

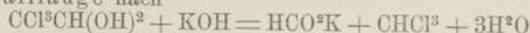
seinen charakteristischen süßlichen Geruch verraten. Isoliert wird es durch Destillation, wobei es leicht mit den Wasserdämpfen übergeht. Im Destillate scheidet es sich entweder in öligen Tropfen aus oder erteilt wenigstens, wenn es seiner geringen Menge wegen gelöst bleiben sollte, dem übergegangenen Wasser den nicht zu verkennenden Chloroformgeruch. Man lässt die Tropfen absitzen, löst in Alkohol und prüft nach *Hofmann* in folgender Weise: Man giebt zu alkoholischer Kalilösung einen Tropfen Anilin, dann die zu prüfende alkoholische Lösung und erwärmt schwach; es wird sehr rasch der unangenehme Geruch nach Isonitril (Phenylcarbylamin) auftreten:



Analog kann man durch Erwärmen einer alkoholischen Chloroformlösung mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak und Aetzkali zu Cyankalium gelangen und damit die Blausäurereaktionen anstellen:

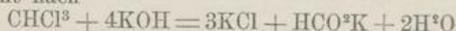


Auch Chloralhydrat kann mit den Wasserdämpfen übertrieben werden; man nimmt es aus dem Destillate in Aether auf, der es beim Verdunsten krystallinisch hinterlässt. Zu erkennen am charakteristischen Geruch. Wird beim Erwärmen mit Kalilauge nach



unter gleichzeitiger Bildung von Ameisens. Kalium in Chloroform übergeführt.

Zur quantitativen Bestimmung des Chloroforms kann man die ätherische Ausschüttelung des wässrigen Destillates am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge erwärmen. Es entsteht nach



neben Ameisens. Kalium Chlorkalium. Man verjagt dann Alkohol und Aether und bestimmt im Rückstande nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure das Chlorkalium als Chlorsilber.

Zur Bestimmung des Chloralhydrats titriert man dasselbe mit Normalkali, mit dem es sich (vgl. oben!) unter Verbrauch 1 Mol. KOH umsetzt. Vgl. Massanalyse pag. 51!

e. Nachweis von Carbonsäure (Phenol und Kresol).

Der Nachweis von Carbonsäure gelingt leicht, wenn man sie aus dem zu untersuchenden Objekte durch Wasserdampf austreibt und mit den Wasserdämpfen kondensiert. Man giebt die zu prüfende Masse in den Destillationskolben, der einerseits mit einem Dampfentwickler, andererseits mit dem Kühler in Verbindung steht, und leitet nun Dampf durch, um die Carbonsäure auszutreiben. Die Masse ist vorher mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern.

Hat man nun im Objekte Phenol („reine Carbonsäure“), so wird sich diese im Destillate sehr bald am charakteristischen

Geruche erkennen lassen, bei grösserer Menge sich in demselben auch in Gestalt öliger Tropfen abscheiden. Man entzieht sie dem trüben Destillate durch Ausschütteln mit Aether und erhält sie beim Verdunsten des Aethers in der Kälte als brennend schmeckende dickliche Flüssigkeit, die man zur weiteren Identifizierung in Wasser löst und mit deren wässriger, gegebenen Falls von Ungelöstem (hauptsächlich Kohlenwasserstoffen aus unreinen Präparaten) abfiltrierter Lösung man folgende Reaktionen anstellt.

Ein Teilchen der Lösung prüft man mit einer geringen Menge verdünnter Eisenchloridlösung: es tritt die bekannte Blaufärbung ein. — Mit einem zweiten Teile stellt man die *Plugge'sche* Probe an: man versetzt die Lösung mit einer Lösung von Mercuronitrat, der wenig salpetrige Säure beigegen ist (oder mit einer Lösung von Quecksilber in rauchender Salpetersäure, die mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist) und erwärmt; es tritt Rosafärbung ein. — Eine andre Probe versetzt man nach *Lex* mit $\frac{1}{4}$ Vol. Ammoniakflüssigkeit und wenigen Tropfen Chlorkalklösung (1:20): nach gelindem Erwärmen tritt königsblaue Färbung ein. — Sodann versetze man einen Teil der wässrigen Lösung mit Bromwasser: es scheidet sich ein weisser bis gelblichweisser Niederschlag von Tribromphenol ($C^6H^2Br^3.OH$) aus, der sich unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erweist. — Man kann auch einen Teil des Rückstandes der Aetherausschüttelung mit etwas stärkerer Salpetersäure vorsichtig erwärmen: es entsteht Pikrinsäure (Trinitrophenol, $C^6H^3(NO^2)^3OH$). Man verdünnt die gelbe Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether: beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Pikrinsäure krystallinisch. Löst man sie nun in Wasser und legt in einen Teil der bitter schmeckenden, gelben Lösung Seide- oder Wollfäden, so färben diese sich gelb. Einen anderen Teil versetze man mit Cyankaliumlösung und erwärme: es entsteht dann unter Rotfärbung isopurpurs. Kalium.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols destilliert man aus saurer Lösung im Dampfstrom, bis die letzt übergehenden Teile keinen Phenolgeruch mehr zeigen, und fällt das Destillat — gegebenen Falls nach Zusatz von Wasser bis zur Lösung — mit Bromwasser, bis zur bleibenden Gelbfärbung zuzusetzen. Man sammelt das Tribromphenol auf einem getrockneten, gewogenen Filter, wäscht aus bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, trocknet bei 80° und wägt. (Bez. der Titration von Phenol und der Bestimmung in Verbindungen vgl. später!)

Aehnlich wie Phenol verhalten sich die Kresole, die den Hauptbestandteil der rohen Carbonsäure bilden und die wirksamen Bestandteile von Kreolin, Lysol, Liquor Kresoli saponatus etc. sind. Auch sie lassen sich mit Wasserdämpfen übertreiben, sind am Geruch zu erkennen,

zeigen (in filtrierter wässriger Lösung) blauviolette Färbung mit Eisenchlorid, geben mit Mercuronitrat (s. o. *Plugge'sche* Reaktion) schon in der Kälte violette Färbung und werden durch Bromwasser gefällt.

III. Trennung der organischen und anorganischen Gifte.

Hat die Vorprüfung die Abwesenheit von Phosphor, Blausäure, Chloroform, Phenol etc. ergeben, so geht man zur Prüfung auf nicht flüchtige (und schwer flüchtige) Gifte über. Hier handelt es sich zunächst darum, die organischen Gifte — es sollen hier nur die hauptsächlichsten Alkaloide, sowie Pikrotoxin und Digitalin in den Gang einbezogen werden — von den anorganischen (Metall-)Giften zu trennen, wenn wenigstens gleichzeitig auf beide Gruppen geprüft werden soll.

Die Trennung beruht darauf, dass die weinsauren Salze der Alkaloide, sowie das Pikrotoxin und das Digitalin in Alkohol sich lösen, während die hier in Betracht kommenden Metallverbindungen von starkem Alkohol nicht gelöst werden.

Es ergibt sich hieraus folgende Trennung:

I. Ist die giftige Substanz als Uebungsobjekt in Bier gegeben, so setze man zunächst — falls dies noch nicht geschehen — etwas Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaktion (aber nicht mehr) zu und verdampfe auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines dünnen Syrups. Man lässt nun erkalten und lässt unter fortwährendem Durcharbeiten mit dem Glasspatel aus einem Hahntrichter Alkohol zufließen, damit das Dextrin — und mit ihm die eventuell vorhandenen Metallverbindungen — sich abscheiden. (Man giebt den Alkohol tropfenweise zu, damit das Dextrin sich flockig und nicht in Klumpen abscheide, d. h. nicht zu viel der Lösung einschliesse.) Nachdem die überstehende alkoholische Lösung klar geworden, giesst man sie durch ein Filter ab in eine Schale und engt sie auf dem Wasserbade zum Syrup ein. Diesen fällt man nochmals mit starkem Alkohol und filtriert wieder.

Die Dextrinfällungen, denen die Metallgifte beige-mengt sind, prüft man — wie später zu besprechen — auf deren Gegenwart; die alkoholische Lösung, welche Alkaloide, sowie Pikrotoxin und Digitalin (auch Quecksilberchlorid und -cyanid) enthalten kann, erwärmt man auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols und prüft dann die wässrige Lösung auf die organischen Gifte. (Analog wäre bei Untersuchung von Tinkturen zu verfahren.)

II. Ist die Substanz in Speisen, Contentis (auch in Drogenpulvern) u. s. w. aufzusuchen, so vermischt man dieselben, eventuell nach passender Zerkleinerung, mit dem

doppelten Gewichte möglichst starken, fuselfreien Alkohols, setzt Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaktion zu (nicht mehr) und digeriert am Rückflusskühler in einem Kolben bei gelinder Wärme. Nach dem Erkalten wird der Auszug filtriert und das Filtrat in gelinder Wärme (auf dem Wasserbad) eingedampft.

Beim Verdunsten scheiden sich fast immer Fett und harzige Stoffe aus; von diesen filtriert man die wässrige Flüssigkeit durch ein mit Wasser benetztes Filter ab. Den bei der ersten Filtration, sowie jetzt hier auf dem Filter verbleibenden Rückstand, der Metallgifte enthalten kann, reserviert man zur Prüfung auf diese. Das Filtrat und das Waschwasser verdampft man auf dem Wasserbade bis zur Extraktkonsistenz.

Dieser Rückstand wird nun nach und nach mit absolutem Alkohol verdünnt und dann giebt man (nach und nach) soviel Alkohol zu, als zur Ausscheidung des dadurch Fällbaren erforderlich ist. Der alkoholische Auszug wird — nach mehrstündigem Stehen — durch ein mit Alkohol benetztes Filter abgegossen. Die Fällung wird — mit dem Uebrigen, vgl. oben! — auf Metallgifte untersucht, der alkoholische Auszug dagegen wird verdunstet, der verbleibende Rückstand in Wasser gelöst und auf Alkaloide, Pikrotoxin und Digitalin (sowie Quecksilberchlorid, respektive -cyanid) geprüft.

IV. Nachweis der organischen Gifte.

Hat man die Trennung der organischen und anorganischen Gifte durchgeführt, so geht man zunächst zum Nachweise der organischen Gifte über. Wir folgen hier dem von *J.* und *R. Otto* modifizierten *Stas'schen* Gange, der die wichtigsten organischen und anorganischen Gifte zu trennen und erkennen gestattet. (Der *Dragendorff'sche* Gang, bei dem eine viel grössere Anzahl giftiger Stoffe berücksichtigt ist, soll hier nicht in Betracht gezogen werden.)

(Dass es sich empfiehlt, vor Beginn der eigentlichen Analysen die Reaktionen der Alkaloide, sowie des Pikrotoxins und Digitalins, wie sie später zusammengestellt sind, durchzuprüfen, ist wohl selbstverständlich.)

Beim *Stas-Otto'schen* Gange wird die auf Alkaloide, sowie Pikrotoxin und Digitalin zu prüfende Lösung, wenn sie sehr sauer sein sollte, mit verdünnter Natronlauge abgestumpft, muss aber sauer bleiben. (Freie Weinsäure würde in den Aether übergehen; saures weins. Natrium thut dies nicht.) Nun wird im Scheidetrichter mit nicht zu wenig Aether geschüttelt. Man lässt zum Absitzen stehen und trennt die Aetherschicht von der wässerigen Lösung. (Sollte beim Schütteln Emulgierung eintreten, d. h. sollte

sich die ätherische und wässrige Schicht beim Stehen nicht trennen, so füge man wenige Tropfen Alkohol zu und schüttele nochmals gelinde.) Man giebt zur wässrigen Lösung im Scheidetrichter neuen Aether, schüttelt wieder u. s. w., bis schliesslich der Aether beim Schütteln nicht mehr gefärbt wird. In den Aether gehen über: färbende und harzige Substanzen, sowie Reste von Fett, dann:

Colchicin
Digitalin
Pikrotoxin,

ferner Spuren von Atropin und Veratrin. (Atropin und Veratrin, sowie besonders Colchicin sind sehr schwache Basen: Colchicin geht deshalb, wenn nicht sehr viel freie Säure vorhanden, völlig aus saurer Lösung in Aether über, ebenso thun dies, aber nur in Spuren, Atropin und Veratrin. Letztere wird man deshalb der Hauptmasse nach nur aus alkalischer Lösung in Aether überführen können.) Dieser saure Aetherauszug wird zur weiteren Untersuchung zurückgestellt.

Die durch Behandeln mit Aether von obigen Verbindungen befreite und gleichzeitig gereinigte Alkaloidsalzlösung wird durch gelindes Erwärmen vom Aether befreit und dann mit Natronlauge so alkalisch gemacht, dass sie Curcupapier lebhaft bräunt und die Finger eben schlüpfrig macht, um die Alkaloide aus den Salzen in Freiheit zu setzen und ferner etwa vorhandenes Morphin im Ueberschusse der Lauge zu lösen. Man schüttelt nun wieder mit Aether; in diesen alkalischen Aetherauszug gehen über:

Nicotin	Brucin
Coniin	Strychnin
Veratrin	Aconitin
Narcotin	Atropin
Codein	Chinin
Cocaïn	

d. h. alle hier in Betracht gezogenen Alkaloide mit Ausnahme von Morphin und Narceïn. (Hier können sich ferner, wenn nicht völlig in saure Lösung übergegangen, noch finden Colchicin und auch Digitalin.)

Eine Probe dieses ätherischen Auszuges filtriert man durch ein trocknes Filter auf ein Uhrglas oder in eine kleine Glasschale und verdunstet nun bei nicht zu hoher Temperatur, um zu erkennen, ob der Aether überhaupt etwas aufgenommen hat. (Die ätherische Lösung ist immer etwas wasserhaltig, würde also beim Verdunsten schliesslich Wasser hinterlassen, wodurch die Krystallisation der Alkaloide beeinträchtigt wird. — Verdunstet man den Aether bei gewöhnlicher Temperatur, so entzieht er die zum Uebergange aus flüssigem in dampfförmigen Zustand nötige Wärme der Luft, d. h. es wird sich aus der Luft nun Wasser auf die Schale niederschlagen. Verdunstet man den Aether bei zu hoher Temperatur, etwa bei

beginnendem Sieden desselben, so kriecht die Lösung an den Rändern des Uhrglases über. Man verdunste deshalb nicht bei zu niedriger und nicht bei zu hoher Temperatur, am besten auf einem angewärmten, aber nicht über 30° warmen Ziegelstein.)

Zeigt sich, dass der Aether aus alkalischer Lösung etwas aufgenommen hat, so entzieht man durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether der Lösung alles Alkaloid, bis eben der zuletzt verwendete Aether nichts mehr aufnimmt.

Die rückbleibende wässerige Lösung kann von Alkaloiden noch Morphin und Narceïn enthalten und wird zur Prüfung auf diese beiseite gestellt, während man zweckmässig zuerst zur Prüfung des alkalischen Aetherausuges übergeht.

1. Prüfung des alkalischen Aetherausuges auf Alkaloide.

Es sei zunächst daran erinnert, dass Coniin und Nicotin flüssige Verbindungen sind und beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ölige Tropfen hinterbleiben; die übrigen Alkaloide hinterbleiben als feste Massen. (Bemerkt man, dass beim Verdunsten des Aethers sich ölige Tropfen bilden, so verdunste man, da Coniin und Nicotin flüchtig sind, vorsichtig und nicht bei zu hoher Temperatur. Man gebe überhaupt nur in die Mitte des Uhrglases die zu verdunstende Aetherlösung; es bildet sich beim Verdunsten am Rande des Aethers ein Wall von festem Rückstand; giebt man dann allmählich den Rest der Lösung ins Innere dieses Ringes, so wird der Wall sich verstärken und zuletzt werden im Innern des Ringes sich reinere Abscheidungen, gegebenen Falls deutliche Krystalle bilden. Letztere verwende man für die feineren entscheidenden Reaktionen. Sollten die Alkaloide zu unrein hinterblieben sein — hat man nicht sorgfältig genug in saurer Lösung ausgeschüttelt — so löst man sie nochmals in Wasser unter Zusatz einer Spur Weinsäure, entfernt durch Ausschütteln dieser Lösung mit Aether die Verunreinigungen, macht die gereinigte Lösung mit Natronlauge alkalisch und gewinnt dann durch Ausschütteln mit Aether reines Alkaloid.)

Zunächst ist nun immer zu konstatieren, ob das, was vorliegt, auch wirklich ein Alkaloid ist, und dazu dienen die sogenannten **Gruppenreagentien**. Man löse eine Probe des Rückstandes in Wasser und einer Spur verdünnter Salzsäure und verdampfe nun auf dem Uhrglase bei Wasserbadwärme bis zur Trockne und bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden. Man löse den Rückstand in einigen Tropfen Wasser, verteile mittelst eines Glasstäbchens auf verschiedene Uhrgläser und setze nun — ebenfalls mit Glasstab — zu den

einzelnen Proben einen Tropfen des Reagens. Sind Alkaloide vorhanden, so werden Niederschläge eintreten:

Jodjodkalium (Lösung von Jod in Jodkalium) bewirkt flockige, kermesfarbige bis braune Niederschläge; ein Teil von ihnen wird allmählich krystallinisch. (Es fallen Superjodide der Alkaloide, beim Strychnin z. B. $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot HJ \cdot J^2$.)

Kaliumzinkjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid geben amorphe weisse Niederschläge, die allmählich gelblich und krystallinisch werden. Kaliumwismuthjodid fällt orangerot, meist amorph. (Es fallen Doppelsalze der jodwasserstoffs. Alkaloide mit Zinkjodid etc., z. B. $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot HJ \cdot HgJ^2$.)

Phosphormolybdänsäure giebt amorphe, meist gelbliche Niederschläge, die z. T. allmählich durch Reduktion der Molybdänsäure blau oder grün werden. (Zur Darstellung der Reagenslösung wird Ammonmolybdat in salpeters. Lösung zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Natriumphosphat gebracht, der nach 24 Stunden entstandene Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und in Sodalösung gelöst. Diese Lösung wird verdunstet, der Rückstand erhitzt, solange Ammoniak entweicht, dann in Wasser gelöst und mit soviel Salpetersäure versetzt, dass der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder verschwindet.) — Durch Phosphormolybdänsäure entstehen Niederschläge, die dem Ammoniummolybdophosphat $PO^4H^3 \cdot (NH^3)^3 \cdot 12MoO^3$ ähnlich zusammengesetzt sind, aber an Stelle von Ammoniak das Alkaloid enthalten. — Aehnlich wie Phosphormolybdänsäure verhalten sich Phosphorwolframsäure und Phosphorantimonsäure.

Gerbsäure (Lösung von Tannin) bringt weisse oder gelbliche amorphe Niederschläge hervor. (Es fallen die gerbs. Salze der Alkaloide; Morphin wird kaum gefällt.)

Pikrinsäurelösung giebt gelbe z. T. krystallinische Niederschläge. (Es werden gefällt die Pikrate.)

Platinchloridlösung giebt gelbliche bis gelbe, häufig krystallinische Niederschläge. (Es entstehen die dem Platinsalmiak entsprechenden Doppelsalze, z. B. $(C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$.) — Goldchlorid liefert analoge, meist etwas hellere Niederschläge des Golddoppelsalzes, z. B. $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot HCl \cdot AuCl^3$.

Man überzeuge sich also, ob das angebliche Alkaloid Reaktionen mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure giebt, ob wirklich ein Alkaloid vorliegt.

a. Liegen nun die flüssigen Alkaloide, Coniin und Nicotin vor, so werden diese zunächst am Geruch zu unterscheiden sein; dann ist folgendes zu beachten:

Nicotin ist leichter in Wasser löslich als Coniin; die wässerige Lösung trübt sich nicht beim Erwärmen. Das salzsaure Salz ist amorph und wird beim Verdunsten der Lösung als Firniss erhalten. (Vgl. auch das Verhalten zu Jod-

lösung.)

Coniin ist in Wasser weniger leicht löslich; die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Das salzsaure Salz ist krystallinisch und doppelbrechend.

b. Liegen starre Alkaloide vor, so könnte es sich handeln um: Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cocaïn, Codeïn, Narcotin, Strychnin, Veratrin; ferner könnten sich noch finden Reste von Colchicin und Digitalin. Man orientiere sich zunächst in folgender Weise:

1. Man löse auf einem Uhrglase eine Kleinigkeit des Alkaloids in konz. Schwefelsäure und lasse stehen:

Aconitin: löst sich gelb; die Farbe geht allmählich durch Gelbrot in Violett über.

Narcotin: die Farbe der Lösung geht in Gelb, Rötlich und (nach einigen Tagen) in Himbeerfarben über.

Veratrin: löst sich gelb, die Farbe geht allmählich durch Orange in Kirschrot über.

(Digitalin löst sich mit rötlichbrauner Farbe, die allmählich in Kirschrot übergeht. — Colchicin löst sich gelb.)

2. Eine andere Probe löse man in konz. Schwefelsäure und erwärme:

Veratrin färbt sich kirschrot.

Narcotin färbt sich violettrot.

Codeïn färbt sich blau.

Cocaïn löst sich farblos; die Lösung giebt (im Reagensgläschen erwärmt) ein Sublimat von Benzoesäure und es tritt ein charakteristischer Geruch auf (nach Methylbenzoat?).

Atropin giebt Geruch nach Orangenblüten (oder nach Blüten von Prunus Padus? oder Spiraea Ulmaria?).

3. Man löst in konz. Schwefelsäure und giebt etwas Salpetersäure zu:

Brucin giebt blutrote Färbung, die bald in Gelb übergeht.

Narcotin giebt zuerst fast braune, dann tiefrote Färbung.

(Colchicin giebt grün, blau, violett und endlich gelb gefärbte Mischung.)

4. Man löse eine Probe in konz. Schwefelsäure und gebe ein Körnchen Kaliumdichromat zu:

Strychnin giebt die charakteristischen violetten bis blauen Streifen.

5. Zu einer Probe giebt man etwas Salpetersäure:

Brucin bewirkt Rotfärbung.

Man wird so im Allgemeinen orientiert sein, welches der hier besprochenen Alkaloide vorliegt, und geht nun zu den in der später folgenden Zusammenstellung besprochenen Spezialreaktionen über. Da einige der hier oben erwähnten Reaktionen weniger scharf sind, einzelne Alkaloide sich auch nach obiger Zusammenstellung nicht finden lassen, prüfe man gegebenen Falls noch auf:

Aconitin mit Phosphorsäure;
 Atropin mit rauchender Salpetersäure und alkoholischer
 Kalilauge;
 Cocain mit Chlorwasser und Palladiumchlorür;
 Chinin mit Chlorwasser und Ammoniak.
 (Sollten Colchicin und Digitalin sich hierher verirrt haben,
 so überzeuge man sich, dass sie aus saurer Lösung in Ae-
 ther überführbar sind.)

2. Prüfung der rückbleibenden wässerigen Lösung auf Morphin und Narcein.

In der nach Ausschüttelung mit Aether aus alkalischer Lösung hinterbleibenden Flüssigkeit können noch enthalten sein Morphin und Narcein, die aus alkalischer Lösung nicht in Aether übergehen.

a. Man prüfe zunächst auf Morphin mittelst der Jodsäurereaktion. Nach dem Verjagen des von der Ausschüttelung her noch vorhandenen Aethers, gebe man eine Probe der Flüssigkeit in ein Reagensglas, säure mit verdünnter Schwefelsäure an und füge etwas Chloroform und dann ein Körnchen Jodsäure oder etwas konz. Jodsäurelösung zu. Morphin reduziert diese zu Jod; schüttelt man nun durch und lässt die Chloroformschicht sich absetzen, so wird diese durch Jod rotgefärbt erscheinen. Da auch andere Körper Jodsäure reduzieren — es sei nur an die zuweilen hieher verschleppte arsenige Säure erinnert — ist die Gegenwart von Morphin noch nicht sicher erwiesen und es ist deshalb das Morphin zu isolieren.

Man macht zu diesem Behufe die Lösung durch Zusatz von nicht zu wenig Salmiak ammoniakalisch und schüttelt sofort mit reinem Amylalkohol aus, der das Morphin aufnimmt. Besser macht man die alkalische Lösung zunächst durch Zusatz von Salzsäure sauer, giebt Amylalkohol zu, erwärmt auf dem Wasserbade auf ca. 70°, macht nun erst durch Ammoniak ammoniakalisch und schüttelt sofort aus.

Es geht so das Morphin leicht in den Amylalkohol über, hinterbleibt aber beim Verdunsten des Amylalkohols (auf dem Wasserbade) meist stark verunreinigt. Zur Reinigung nimmt man nochmals in Amylalkohol auf und schüttelt diesen mit angesäuertem Wasser aus; die Verunreinigungen bleiben grösstenteils im Amylalkohol, Morphin geht als Salz ins Wasser über. Man bringt so durch öfteres Ausschütteln alles Morphin ins Wasser und entzieht es diesem wieder nach Zusatz von Ammoniak wie oben durch reinen Amylalkohol. — Statt mit Amylalkohol auszuschütteln, kann man geeigneter aus ammoniakalischer Lösung mit Chloroform ausschütteln, dem man 10% Alkohol zugesetzt hat (*Kippenberger*): man umgeht so

das lästige Arbeiten mit Amylalkohol und erhält reinere Ausschüttelungen.

Von dem nun nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstande löst man eine Kleinigkeit in Wasser, das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, und wiederholt die Prüfung mit Jodsäure: tritt wieder Reaktion ein, so ist Morphin vorhanden, das man durch die weiteren Reaktionen (mit Schwefelsäure und Salpetersäure, Eisenchlorid etc.), besonders aber durch die im Ernstfalle entscheidende *Pellagri'sche* Reaktion identifiziert. Eine sehr gute Vorprüfung (nicht definitiven Nachweis) giebt auch das von *Marquis* zum Nachweise von Morphin empfohlene Reagens, eine Mischung von 2 Tropfen Formaldehydlösung und 3 cc konz. Schwefelsäure: Giebt man zu einer Spur Morphin, d. h. zu dem Eindampfungsrückstand der ammoniakalischen Chloroformausschüttelung einige Tropfen des Reagens, so tritt bei Gegenwart von Morphin schöne Violettfärbung ein. Die Reaktion gelingt noch mit Bruchteilen von $\frac{1}{10}$ mg des Alkaloids, ist daher weit empfindlicher als die Reaktion mit Jodsäure. Auch hier sind selbstverständlich die weiteren Morphinreaktionen erforderlich!

b. Zur Prüfung auf Narceïn entzieht man dasselbe der Lösung, wie oben, durch Amylalkohol oder alkoholhaltiges Chloroform. Den eventuell gereinigten Verdunstungsrückstand prüft man mit Jodwasser; tritt Blaufärbung ein, so ist Narceïn vorhanden und durch die weiteren Reaktionen zu bestätigen. — Da Narceïn hiebei nur teilweise in Lösung geht, verdunste man die ausgeschüttelte Lösung unter Zugabe von Sand oder Glaspulver zur Trockne und digeriere den Rückstand mit absolutem Alkohol. In die so erhaltene Lösung leite man trockne Kohlensäure, filtriere vom Carbonatniederschlag ab und verdampfe die Lösung. Diesen Rückstand nehme man (zur Beseitigung von Fett etc.) in warmem Wasser auf, dampfe wieder ein und löse nochmals in Alkohol. Den nun beim Verdunsten hinterbleibenden Rückstand prüfe man gleichfalls auf Narceïn.

3. Prüfung des sauren Aetherausguges auf Pikrotoxin, Colchicin und Digitalin.

Der durch Ausschütteln mit Aether aus saurer Lösung erhaltene Auszug kann enthalten Pikrotoxin, Colchicin, Digitalin, daneben aber fettige, harzige und färbende Substanzen, die der Aether aufgenommen hat. Man behandelt den Abdampfungsrückstand desselben unter gelindem Erwärmen mit Wasser, lässt, um Fett, Harz etc. möglichst zu trennen, wieder erkalten und filtriert ab. Die Lösung kann nun eines dieser Gifte — mehr oder weniger rein — enthalten, vielleicht

auch etwas Atropin oder Veratrin. (Sollte die Lösung stark sauer reagieren, z. B. durch mitausgeschüttelte Weinsäure, so versetzt man sie mit gefällttem Calciumcarbonat, filtriert und schüttelt wieder mit Aether aus.)

Die wässerige Lösung wird stark bitter schmecken, wenn sie Pikrotoxin enthält, wird gelb sein bei Gegenwart von Colchicin, schäumen bei Anwesenheit des Digitalins.

Man prüfe zunächst Tropfen der Lösung mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure:

Colchicin giebt mit allen diesen Gruppenreagentien Niederschläge (ebenso Veratrin und Atropin);

Digitalin wird (und zwar in nicht zu verdünnter Lösung) nur durch Gerbsäure,

Pikrotoxin überhaupt nicht gefällt.

(Mit Jodjodkalium könnten hier scharlachrote Niederschläge entstehen bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid, bezw. Quecksilbercyanid. Zum Nachweise des Quecksilbers fälle man dies aus der wässerigen Lösung durch Schwefelammonium als Sulfid und erkenne letzteres, wie später zu besprechen, nach dem Lösen in Königswasser an seiner Fällbarkeit durch Zinnchlorür; die Blausäure des Cyanides würde sich im Filtrate des Schwefelammoniumniederschlags als Ammoniumrhodanid finden. Vgl. oben bei Blausäure!)

a. Scheint nach dieser Vorprüfung Colchicin vorzuliegen, so prüfe man einen Teil des Verdampfungsrückstandes der wässerigen Lösung auf dasselbe mit Salpetersäure, ob Violett-färbung eintritt, sowie nachher diese mehr oder minder deutlich violett gefärbte Masse mit Alkali auf die zu erwartende orangerote Färbung.

(Ist das Colchicin zu stark verunreinigt, so nimmt man es in Wasser auf, fällt aus der filtrierten Lösung das Alkaloid durch Gerbsäure als Tannat, zersetzt den abfiltrierten Niederschlag durch feuchtes Bleihydroxyd — aus Acetat durch Ammoniak zu fällen — und entzieht der Masse mit Aether oder Chloroform das reine Alkaloid.)

b. Auf Digitalin prüft man mit Schwefelsäure und Bromwasser: ist es vorhanden, so tritt Rotfärbung ein.

(Unreines Digitalin nimmt man in Wasser auf, giebt zur Lösung Bleiacetat, so lange Fällung erfolgt, filtriert ab, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und schüttelt es mit Aether aus, der dann das reine Digitalin aufnimmt.)

c. Ist Pikrotoxin wahrscheinlich vorhanden, so suche man es stets krystallinisch zu erhalten durch Aufnehmen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten. (Unreines Pikrotoxin ist hiezu wie Digitalin durch Fällen mit Bleiacetat etc. zu reinigen.) Es bildet dann farblose, biegsame, meist büschelförmig gruppierte seidenglänzende Nadeln. Löst man hievon

etwas ins Wasser und erwärmt gelinde nach Zusatz von *Fehling'scher* Lösung, so tritt Fällung von Kupferoxydul ein.

Dass man stets auch bei genügendem Material die sonstigen Reaktionen zu erhalten sucht, ist wohl selbstverständlich.

V. Quantitative Bestimmung der Alkaloide, sowie des Digitalins und Pikrotoxins.

In ähnlicher Weise, wie der qualitative Nachweis, lässt sich — wenigstens bei den nichtflüchtigen, starren Alkaloiden, sowie bei Digitalin und Pikrotoxin — meist auch die quantitative Bestimmung mit genügender Genauigkeit durchführen. Es sei hier der Gang dieser Bestimmung für in Bier als Uebungsanalyse (in Mengen von 30 bis 100 mg etwa) gegebene Gifte kurz besprochen.

a. Am einfachsten gestaltet sich die Durchführung für die aus alkalischer Lösung in Aether übergehenden starren Alkaloide: Man entfernt (nach pag. 10) durch zweimalige Fällung mit Alkohol aus der angesäuerten und konzentrierten Lösung Dextrin und sonst Fällbares; da bei der Fällung des Dextrins Alkaloid in Spuren mit niedergerissen wird, löst man schliesslich die beiden Dextrinfällungen in wenig Wasser und fällt nochmals mit Alkohol, um auch diese Spuren in den Alkohol überzuführen. Die alkoholischen Lösungen vereinigt man, verjagt den Alkohol und schüttelt dann die genügend saure wässrige Lösung mehrmals mit Aether aus, um fettige, harzige und färbende Stoffe durch den Aether zu entfernen. Zu der so gereinigten wässrigen Lösung giebt man nach Verjagen des Aethers Alkali bis zur stark alkalischen Reaktion und schüttelt nun wiederholt mit Aether aus, bis dieser kein Alkaloid mehr aufnimmt. Die ätherischen Auszüge verdunstet man vorsichtig in einer gewogenen Glasschale, trocknet bei 100° und wägt. (Ist das Alkaloid nicht genügend rein erhalten worden, so löst man es in weinsäurehaltigem Wasser und wiederholt die Ausschüttelungen aus saurer und alkalischer Lösung.) — Bei Veratrin und Atropin ist zu beachten, dass sie aus saurer Lösung in Aether übergehen können; man schüttele deshalb zuerst in stark saurer Lösung mit Aether aus und zwar mit nicht zu grossen Aethermengen.

b. Morphin lässt sich in ähnlicher Weise bestimmen. Hat man, wie oben, von Dextrin etc. getrennt, so schüttelt man zunächst in saurer Lösung mit Aether aus, giebt alkoholhaltiges Chloroform (s. o.) zur Lösung, dann Ammoniak und schüttelt nun aus. Die Ausschüttelung ist auch hier mehrmals zu wiederholen.

Auch durch Ausschütteln mit reinem Amylalkohol lässt sich die Bestimmung annähernd durchführen, wenn man in folgender Weise arbeitet: Man giebt zuerst den Amylalkohol

zu und erwärmt, wie früher angegeben; dann erst fügt man Ammoniak zu und schüttelt mehrmals aus. Der Amylalkohollösung entzieht man zur Reinigung das Morphin durch angesäuertes Wasser und nimmt es aus diesem schliesslich wieder in obiger Weise in reinem Amylalkohol auf.

c. Die Bestimmung von Colchicin, Digitalin und Pikrotoxin bietet, da diese aus saurer Lösung auszuschütteln sind und deshalb die vorgängige Reinigung der Lösung unterbleibt, Schwierigkeiten, doch gelingt z. B. die Pikrotoxinbestimmung ganz gut, wenn man das beim Verdunsten des sauren Aetherauszuges hinterbleibende Rohpikrotoxin in der pag. 19 besprochenen Weise (Aufnehmen in Wasser, Behandeln der wässrigen Lösung mit Bleiacetat etc.) reinigt. Analog wäre Digitalin zu reinigen; Colchicin wäre in das Tannat überzuführen und dieses, wie angegeben, mit Bleihydroxyd zu zersetzen. Digitalin geht nur schwer völlig in den Aether über; deshalb öfter ausschütteln! Colchicin schüttele man aus nicht zu verdünnter und nur schwach saurer oder aus alkalischer Lösung aus.

VI. Zusammenstellung der Reaktionen der wichtigsten Alkaloide, sowie des Digitalins und Pikrotoxins.

Aconitin.

1. Das „deutsche“ Aconitin aus den Knollen des Sturmhutes (*Aconitum Napellus*), ein Gemenge des die giftige Wirkung wesentlich bedingenden Aconitins $C^{34}H^{47}NO^{11}$ mit Pseudoaconitin $C^{36}H^{49}NO^{12}$, Pikroaconitin $C^{31}H^{43}NO^{11}$ (?) und Zersetzungsprodukten dieser Basen, ist ein weisses bis gelbliches amorphes Pulver von bitterm, hinterher kratzendem Geschmack. Geht aus saurer Lösung nicht in Aether über, aber leicht aus alkalischer Lösung.

2. Giebt mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure Fällungen.

3. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich beim Stehen durch Gelbrot, Rotbraun in Violetrot übergeht (*Dragendorff*).

4. Löst man deutsches Aconitin in 1—2 cc. offic. Phosphorsäure und verdampft auf dem Wasserbad, so tritt violette Färbung ein (*Herbst*).

5. Giebt man zu dem in einem Tropfen essigsäurehaltigen Wassers gelösten Aconitin ein Körnchen Jodkalium und lässt stehen, so krystallisiert das jodwasserstoffs. Salz in rhombischen (?) tafelförmigen Krystallen aus, die an den spitzen Kanten abgestumpft und zuweilen schief kreuzförmig durchwachsen sind. (*Jürgens*. Diese Reaktion kommt dem reinen Aconitin zu, das die anderen Reaktionen nicht zeigt.)

Atropin.

1. Das Atropin, $C^{17}H^{23}NO^3$, eines der Solaneenalkaloide, bildet säulen- oder nadelförmige Krystalle von bitterem Geschmack, Fp. 115° . Geht aus saurer Lösung spurenweise in Aether über; aus seinen Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzt, lässt es sich leicht in Aether aufnehmen.

2. Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure fallen aus den Salzlösungen.

3. Erwärmt man nach *Guglielmo* Atropin mit konz. Schwefelsäure, so tritt Geruch nach Orangenblüten auf. (*Dragendorff* vergleicht den Geruch mit dem der Blüten von *Prunus Padus*, *Otto* mit dem der *Spiraea Ulmaria*.) Schärfert tritt der Geruch hervor (*Dragendorff*), wenn man das Alkaloid in ein auf 150° erhitztes Gemisch von konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat einträgt und darauf einige Tropfen Wasser einspritzt. *Brunner* empfiehlt Atropin mit einigen Krystallen Chromsäure so lange zu erwärmen, bis die Chromsäure zu grünem Chromoxyd reduziert ist.

4. Löst man nach *Vitali* Atropin in einem Schälchen in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, dampft im Wasserbade ab und giebt zu dem erkalteten farblosen Rückstand einige Tropfen einer zehnpromzentigen Lösung von Aetzkali in abs. Alkohol, so tritt prachtvoll violette Färbung ein, die bald in kirschrot übergeht.

Brucin.

1. Das Brucin, $C^{23}H^{26}N^2O^4 \cdot 4H^2O$, eines der beiden Strychnosalkaloide, bildet monokline Tafeln oder glänzende federartige Krystalle oder ein krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack. In Wasser schwer löslich, in Weingeist, selbst in absolutem Alkohol löslich. Bildet bitter schmeckende Salze, aus denen es durch Alkalien gefällt und dann in Aether übergeführt werden kann.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure wird das Brucin aus seinen Lösungen gefällt.

3. Konz. Salpetersäure färbt Brucin rot bis blutrot, die Farbe geht durch Orange in Gelb über. Giebt man zur gelben Lösung Zinnchlorür, so tritt prachtvoll rotviolette Färbung ein.

4. Brucin löst sich in konz. Schwefelsäure farblos; giebt man eine Spur Salpetersäure zu, so tritt blutrote Färbung ein, die bald in Gelb übergeht.

Chinin.

1. Das Chinin, $C^{20}H^{24}N^2O^3$, die wichtigste der Chinabasen, bildet feine, seideglänzende, oft büschelförmig ver-

einigte Nadeln; wird beim Verdunsten seiner Aetherlösung als amorphe weisse Masse erhalten. Ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; geht aus seinen Salzen, durch Alkalien in Freiheit gesetzt, in Aether über. Schmeckt bitter; die wässerigen Lösungen sind linksdrehend und zeigen bei Gegenwart von Schwefelsäure schön blaue Fluorescenz.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure werden die Lösungen gefällt.

3. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

4. Giebt man zur Lösung eines Chininsalzes 1—2 cc nicht zu starkes Chlorwasser, so tritt zunächst keine Färbung ein; fügt man dann aber Ammoniak zu, so erfolgt intensiv smaragdgrüne Färbung (Thalleiochinreaktion). — Giebt man nach dem Zusatz des Chlorwassers 1 Tropfen Ferrocyankaliumlösung, dann einige Tropfen Ammoniak (nicht zu viel!) zu, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot.

Cocaïn.

1. Das Cocaïn, $C^{17}H^{21}NO^4$, das Alkaloid der Cocablätter (von Erythroxyton Coca), bildet farblose monokline Prismen von bitterlichem Geschmack, die Zungennerven betäubend; ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Bildet mit Säuren Salze, aus denen es durch Alkalien gefällt und in Aether übergeführt werden kann.

2. Mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure giebt das Cocaïn Fällungen.

3. Konz. Schwefelsäure löst das Cocaïn farblos; löst man in einem Reagiergläschen und erwärmt, so erhält man ein Sublimat von Benzoesäure und es tritt ein charakteristischer Geruch auf (nach Methylbenzoat?).

4. Giebt man zu einigen Tropfen einer nicht zu verdünnten Cocaïnlösung einige cc Chlorwasser, dann Palladiumchlorürlösung, so entsteht ein zinnoberroter Niederschlag, in Alkohol und Aether unlöslich, in Natriumthiosulfatlösung löslich (*Geithner*).

Codeïn.

1. Das Codeïn, $C^{18}H^{21}NO^3$, eines der wichtigeren Opiumalkaloide, krystallisiert aus Aether in kleinen Nadeln, aus Wasser in grossen Octaedern, besitzt bitteren Geschmack und löst sich in Wasser ziemlich leicht zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Geht aus alkalischer Lösung in Aether über. Bildet krystallinische, bitter schmeckende Salze.

2. Wird durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure gefällt.

3. Codeïn löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte farblos. Lässt man die Lösung tagelang stehen, so färbt sie sich bläulich; ebenso, aber rasch beim Erwärmen.

Erwärmt man die Lösung des Codeins in Schwefelsäure auf ca. 150° und fügt nach dem Erkalten etwas Salpetersäure zu, so färbt sie sich blutrot.

4. *Fröhde's* Reagens (vgl. p. 27) löst in der Kälte grünlich; die Lösung wird allmählich indigblau (*Dragendorff*).

5. Giebt man zur Lösung in konz. Schwefelsäure einige Tropfen konz. Rohrzuckerlösung, so färbt sie sich purpurrot (*Schneider*).

Colchicin.

1. Colchicin, $C^{23}H^{25}NO^6$, das giftige Alkaloid der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*), ist ein weisses bis gelbes amorphes Pulver von bitterem Geschmack, Fp. 145°. Löst sich leicht in Wasser mit gelber Farbe und hinterbleibt beim Verdunsten als gelber amorpher Rückstand. Leicht löslich in Weingeist; geht aus saurer wässriger Lösung in Aether oder Chloroform über. (Wird durch verdünnte Säuren in Colchicein, $C^{21}H^{23}NO^6$, übergeführt. Krystallinisches Alkaloid, das die gleichen charakteristischen Reaktionen zeigt, wie das Colchicin.)

2. Wird durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure auch aus verdünnter Lösung gefällt.

3. Giebt man zu Colchicin im Porzellanschälchen einige Tropfen konz. Salpetersäure (1,4 spez. G.), so tritt violette Färbung auf, die bald in braunrot übergeht. (Verdünnere Salpetersäure löst nur gelb; lässt man aber vorsichtig etwas konz. Schwefelsäure zufließen, so kommt an der Einflussstelle um den Schwefelsäuretropfen die violette Färbung vorübergehend zum Vorschein.) Verdünnt man mit Wasser und giebt nun zu der gelben Flüssigkeit Kali- oder Natronlauge, so tritt orange- bis ziegelrote Färbung ein (*Kubel*).

4. Colchicin löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; giebt man einen Tropfen Salpetersäure zu, so erhält man eine grün, blau, violett und endlich gelb gefärbte Mischung. Ist Gelbfärbung eingetreten, so macht Zusatz von Kalilauge ziegelrot.

Coniin.

1. Das Coniin, $C^8H^{17}N$, das giftige Alkaloid des Schierlings (*Conium maculatum*), ist eine ölige, farblose, an der Luft sich färbende und verharzende Flüssigkeit von unangenehem, angeblich an Mäuseharn erinnerndem Geruch. Löst sich in kaltem Wasser schwieriger als Nicotin; die wässrige, alkalisch reagierende Lösung trübt sich beim Erwärmen. Ist für sich und mit den Wasserdämpfen flüchtig. Bildet mit

Säuren Salze, aus denen es durch Alkalien in Freiheit gesetzt und in Aether übergeführt werden kann.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure wird Coniin aus etwas konzentrierteren Lösungen gefällt.

3. Löst man Coniin in verdünnter Salzsäure und verdampft auf dem Wasserbade, so hinterbleibt das salzsaure Salz krystallinisch. Betrachtet man sofort das Salz unter dem Mikroskop, so beobachtet man nadel- oder säulenförmige Krystalle, die zu Drusen sternförmig zusammengelagert oder balkengerüstartig in einander gewachsen, mitunter auch dendritisch, moos- oder schilfartig sind (*Dragendorff, Zalewsky*). (Die Krystalle zeigen bei Betrachtung in polarisiertem Licht schönes Farbenspiel und sind dadurch am sichersten von Salmiakkrystallen zu unterscheiden. — Salzs. Coniin ist in Alkohol löslich, Salmiak dagegen unlöslich).

4. Uebergießt man Coniin mit Wasser und fügt Chlorwasser zu, so entsteht ein weisser, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag.

Digitalin.

1. Das käufliche „Digitalin“, aus den Blättern des roten Fingerhutes (*Digitalis purpurea*) nach verschiedenen Vorschriften dargestellt, ist ein je nach der Bereitungsweise wechselndes Gemenge verschiedener Glucoside (nach *Schmiedeberg* Digitalin, Digitalein, Digitoxin, Digitonin und Spaltungsprodukte). Diese „Digitaline“ lösen sich in Wasser zu einer farblosen schäumenden Flüssigkeit und zeigen gegen Reagentien folgendes Verhalten. Digitalin geht aus saurer Lösung in Aether über.

2. Löst man Digitalin in konz. Schwefelsäure, so löst es sich mit rötlichbrauner Farbe, die allmählich in kirschrot übergeht. Giebt man in die Lösung des Digitalins in der Säure dagegen wenig Bromwasser, so tritt violett-rötliche Färbung ein, etwa der Färbung der Blütenblätter der *Digitalis purpurea* entsprechend. (Man nehme nicht zu viel Bromwasser! *Grandeau'sche* Reaktion.)

3. Löst man Digitalin und etwas gereinigte Galle (*Fel tauri dep.*) in Wasser oder verd. Weingeist und fügt konz. Schwefelsäure zu, so tritt rote Färbung ein. (Tritt diese *Brunner'sche* Reaktion nicht infolge der Erwärmung beim Zumischen der Säure freiwillig ein, so erwärme man gelinde auf 60—80°.)

4. Erwärmt man Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt der eigentümliche, süßliche Geruch des Digitalisaufgusses auf.

5. Zur Unterscheidung der verschiedenen Digitalisstoffe benutzt *Kiliani* eisenoxydhaltige Schwefelsäure (100 cc

reine konz. Schwefelsäure, 1 cc einer Lösung von Ferrisulfat, 5 gr auf 100 cc Wasser). Man übergießt einige Stäubchen der zu prüfenden Substanz mit 4—5 cc der Mischung und bringt mit Hilfe eines Glasstäbchens zur Auflösung. Digitalin (Dig. verum) färbt sich im ersten Moment intensiv goldgelb und löst sich dann mit roter Farbe; diese geht rasch in ein prachtvolles, beständiges Rotviolett über. (Digitaligenin liefert gleiche, aber intensivere Reaktion.) Digitoxin färbt zuerst ganz dunkel, dann entsteht schmutzig braunrote Lösung. (Digitoxigenin färbt die Säure langsam eigenartig rot und entwickelt starke Fluorescenz.) Digitonin (und Digitogenin) verursachen keine Färbung, höchstens schwachgelblichen Farbenton. — Kombiniert man diese Methode mit einer von Keller gegebenen Reaktion, d. h. löst Digitoxin in 3—4 cc. einer Mischung von 100 cc Eisessig und 1 cc der Ferrisulfatlösung und schichtet darunter das gleiche Volum eisenhaltiger Schwefelsäure, so entsteht sofort an der Grenze beider Schichten eine tief dunkle Zone; nach 2 Min. zeigt sich über dieser ein blauer Streifen und nach 30 Min. ist der ganze Eisessig indigblau gefärbt, während die Schwefelsäure sich so gut wie nicht färbt. (Digitoxigenin giebt die Reaktion nicht.) Digitalin (und Digitaligenin) färben nur die Schwefelsäure, wie oben angegeben. Das Gemenge beider Glucoside färbt die Schwefelsäure rotviolett und gleichzeitig den Eisessig indigblau. Digitonin und Digitogenin rufen auch hier keinerlei Reaktion hervor.

Morphin.

1. Das Morphin. $C^{17}H^{19}NO^3$, das wichtigste der Opiumalkaloide, bildet glänzende Nadeln oder rhombische Prismen, in Wasser schwer löslich, leichter löslich in Weingeist; wird von Aether in krystallisiertem Zustande nicht aufgenommen, dagegen von Amylalkohol und Chloroform (besonders bei Gegenwart von Alkohol). Löst sich in Aetzalkalien und wird aus diesen Lösungen durch Chlorammonium abgeschieden. Besitzt bitteren Geschmack.

2. Morphin wird durch Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure gefällt; Gerbsäure bewirkt höchstens schwache Trübung.

3. Aus einer Lösung von Jodsäure setzt Morphin Jod in Freiheit. Giebt man deshalb zu einer Morphinlösung etwas Jodsäure (oder eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumjodat), dann (farblosen) Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und schüttelt gelinde, so färben sich diese durch Aufnahme des Jodes rot.

4. Giebt man zu einer Spur Morphin einige Tropfen Formalin-Schwefelsäure (Mischung von 2 Tropfen Form-

aldehydlösung und 3 cc. konz. Schwefelsäure), so tritt schöne Violettfärbung ein.

5. Morphin löst sich in konz. Salpetersäure mit blutroter Färbung, die allmählich in Gelb übergeht und dann durch Zinnchlorür nicht violett gefärbt wird.

6. Morphin löst sich in konz. Schwefelsäure farblos; erwärmt man die Lösung $\frac{1}{2}$ St. lang auf dem Wasserbad, so geht unter Auftreten eines Stiches ins Rötliche das Morphin in Apomorphin über. Giebt man nun nach dem Erkalten eine Spur Salpetersäure zu, so tritt violette Färbung ein, die in dunkles Blutrot übergeht (*Husemann*).

7. Löst man nach *Pellagri* Morphin in 1—1,5 cc rauchender Salzsäure, fügt einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu und dunstet im Wasserbade ein, so tritt unter Apomorphinbildung purpurrote Färbung ein. Giebt man nun wieder eine Kleinigkeit Salzsäure zu und versetzt mit Natriumbicarbonat bis zur Neutralität oder schwachen Alkaleszenz, dann etwas alkoholische Jodlösung, so tritt smaragdgrüne Färbung ein. Schüttelt man jetzt mit Aether und lässt absitzen, so zeigt sich die Aetherschicht purpurrot gefärbt.

8. Löst man Morphin in einer Spur verdünnter Salzsäure, verdunstet auf dem Wasserbade und giebt zum so erhaltenen neutralen salzs. Salz etwas Eisenchloridlösung, so tritt Blaufärbung ein. Es ist frisch bereitete, möglichst neutrale und genügend verdünnte Eisenchloridlösung langsam in kleinen Mengen zuzusetzen.

Narceïn.

1. Das Narceïn, $C^{23}H^{27}NO^3$, eines der Opiumalkaloide, bildet lange, seideglänzende Nadeln oder rhombische Prismen, in kaltem Wasser und Weingeist wenig, leichter beim Erwärmen löslich. In Kalilauge löslich; unlöslich in Aether. In Amylalkohol und Chloroform löslich, lässt es sich doch seinen Lösungen nur zum Teil durch Ausschütteln entziehen.

2. Narceïn giebt mit Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure, auch mit Gerbsäure Fällungen.

3. Konz. Schwefelsäure löst Narceïn graubraun; die Lösung färbt sich beim Erhitzen blutrot (langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur).

4. Durch Jodwasser wird Narceïn (ähnlich wie Stärke) intensiv blau gefärbt (*Dragendorff*).

5. Fällt man eine Narceïnlösung mit einer Lösung von Kaliumzinkjodid, so erhält man lange weisse Nadeln, die sich bald unter Zersetzung und Jodabspaltung blau färben. Enthält die Lösung des Reagens schon von vornherein freies Jod, so fällt der Niederschlag direkt blau aus (*Dragendorff, Stein*).

Narcotin.

1. Das Narcotin, $C^{22}H^{29}NO^7$, ist nächst dem Morphin das wichtigste der im Opium enthaltenen Alkaloide; kristallisiert in Prismen oder Nadeln ohne charakteristischen Geschmack. In kaltem Wasser fast unlöslich, auch in heissem Wasser sehr schwer löslich; die Lösung reagiert neutral. Löst sich in verdünnten Säuren (ausser Essigsäure); aus den wenig beständigen Salzen wird es durch Alkalien gefällt und geht dann in Aether über.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure wird das Narcotin gefällt.

3. Gegen Schwefelsäure verhält sich Narcotin folgendermassen (*Husemann, Dragendorff, Couerbe*): Löst man in der Kälte in konz. Schwefelsäure und lässt die Lösung stehen, so wird sie gelb, dann rötlich und zuletzt (nach Tagen) blaurosa (himbeerfarben). Giebt man nach 1—2 Stunden wenig Salpetersäure zu, so tritt Rotfärbung ein. Löst man Narcotin in verdünnter Schwefelsäure (1:5) und verdunstet langsam, so erhält man einen roten Rückstand, der durch eine Spur Salpetersäure deutlich violett wird. Erwärmt man stärker (ca. 200°), so färbt sich auch ohne Salpetersäure die Flüssigkeit tief violettrot.

4. *Fröhde's* Reagens (konz. Schwefelsäure, die pro cem 1 cg Natriummolybdat enthält) löst grün. Nimmt man pro cem SO^4H^2 5 cg Molybdat, so geht die grüne Färbung bald in prachtvolles Kirschrot über (*Dragendorff*).

Nicotin.

1. Das Nicotin, $C^{10}H^{14}N^2$, das giftige Alkaloid der Tabaksblätter (von *Nicotiana Tabacum* etc.), ist eine ölige farblose, an der Luft gelb werdende und verharzende Flüssigkeit von ätherischem, an Tabak erinnerndem Geruch, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung färbt Curcumapapier braun; sie trübt sich nicht beim Erwärmen. Ist für sich und mit den Wasserdämpfen flüchtig. Bildet mit Säuren Salze; setzt man aus diesen das Alkaloid durch Natronlauge in Freiheit, so geht es beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether in diesen über.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure wird Nicotin auch aus verdünnten Lösungen gefällt.

3. Löst man Nicotin in verdünnter Salzsäure und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt das salzsaure Salz als firnissartige, amorphe Masse (*Dragendorff* und *Zalewsky*).

4. Giebt man zu einer ätherischen Nicotinlösung eine ätherische Jodlösung, so scheiden sich rubinrote, dunkelblau

schillernde Nadeln aus, die sog. *Roussin'schen* Krystalle. (Diese Reaktion tritt nach *Dragendorff* in Lösungen 1 : 500 ein, wenn auch erst im Verlaufe von vier Stunden.)

Pikrotoxin.

1. Pikrotoxin, $C^{30}H^{34}O^{13}$ (?) (Verbindung von Pikrotoxinin $C^{16}H^{16}O^6$ und Pikrotin $C^{15}H^{18}O^7$ oder ein Gemenge beider), der giftige Bitterstoff der Kokkelskörner (der Früchte von *Menispermum* oder *Anamirta Cocculus*), bildet stark bitter schmeckende Krystalle und scheidet sich aus seiner Lösung in Wasser oder Alkohol in farblosen, biegsamen, seidglänzenden Nadeln ab, die meist büschelförmig gruppiert sind. Geht aus saurer Lösung in Aether und Chloroform über.

2. Wird durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure aus seinen Lösungen nicht gefällt.

3. Giebt man zu Pikrotoxin einige Tropfen Natronlauge, worin es sich leichter löst als in Wasser, dann etwas *Fehling'sche* Lösung und erwärmt gelinde, so scheidet sich gelbes bis rotes Kupferoxydul aus.

4. Konzentrierte Schwefelsäure färbt zunächst orangerot und löst dann gelb. Giebt man etwas Kaliumdichromat zu, so tritt bräunliche Färbung ein, die schliesslich in Grün übergeht.

5. Mischt man nach *Langley* mit der dreifachen Menge Salpeter, durchfeuchtet dann mit Schwefelsäure und fügt schliesslich überschüssige konz. Kali- oder Natronlauge zu, so tritt rötlichgelbe bis ziegelrote Färbung ein.

Strychnin.

1. Das Strychnin, $C^{21}H^{22}N^2O^2$, eines der beiden Strychnosalkaloide, äusserst giftig, von intensiv bitterem Geschmack, bildet glänzende rhombische Säulen oder ein körnig krystallinisches Pulver. In Wasser fast unlöslich, in Weingeist löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Bildet Salze von äusserst bitterem Geschmack, aus denen es durch Alkalien gefällt und dann in Aether aufgenommen werden kann.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure wird das Strychnin gefällt.

3. Salpetersäure wird durch Strychnin nur gelb gefärbt.

4. Strychnin löst sich in konz. Schwefelsäure farblos; trägt man einige Körnchen Kaliumdichromat in die Lösung ein, so bilden sich von den Krystallen ausgehend violette bis blaue Streifen in der Flüssigkeit (*J. Otto*). — Man kann auch aus der Lösung eines Strychninsalzes durch

Kaliumdichromatlösung das Strychnin als Chromat fällen und dieses Salz dann noch feucht in konz. Schwefelsäure eintragen. (Ebenso verhält sich die durch Ferricyankalium gefällte Ferricyanverbindung des Strychnins.)

Veratrin.

1. Das Veratrin, $C^{32}H^{49}NO^9$, ist der alkaloidische, giftige Bestandteil der Sabadillsamen (von *Schoenocaulon officinale*); es besteht aus zwei isomeren, schwer trennbaren Alkaloiden, dem krystallisierbaren in Wasser unlöslichen Cevadin und dem amorphen in Wasser löslichen Veratridin. Besitzt brennend scharfen Geschmack; ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Bildet mit Säuren Salze, aus denen es durch Alkalien in Freiheit gesetzt und dann in Aether aufgenommen werden kann. Greift die Schleimhäute an und reizt zum Niesen.

2. Veratrin wird durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure aus seinen Lösungen gefällt.

3. Veratrin löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, die Farbe geht allmählich durch Orange in Kirschrot über. Giebt man zur gelben Lösung etwas Bromwasser, so tritt sofort die Rotfärbung ein. — Erwärmt man die Lösung in Schwefelsäure, so färbt sie sich rasch kirschrot.

4. Löst man Veratrin in kochender konz. Salzsäure, so entsteht eine prachtvoll rote Lösung, deren Färbung sich lange erhält (*Trapp*).

5. Mischt man Veratrin nach *Weppen* mit der 2–4-fachen Menge Zucker und durchfeuchtet mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch zuerst gelb, dann grün, schliesslich blau.

6. Nach *Vitali* bleibt beim Verdunsten der Lösung in Salpetersäure ein gelber Rückstand, der mit alkoh. Kalilauge sich rotviolett bis orangerosa färbt.

VII. Nachweis der anorganischen Gifte.

Will man in den nach pag. 10 und 11 erhaltenen Dextrinfällungen und Filtrerrückständen, resp. überhaupt in Speiseresten, Contentis etc. die Metallgifte nachweisen, so sind sie zunächst zur Zerstörung der organischen Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium zu oxydieren.

Man versetze die eventuell genügend zerkleinerte Substanz — nachdem man gegebenen Falles durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade den anhaftenden Alkohol verjagt hat — mit reiner Salzsäure, so dass diese etwa der vorhandenen (trocken gedachten) Substanz an Gewicht gleichkommt. Sollte die Flüssigkeit hiedurch nicht dünnflüssig werden, so ist

destilliertes Wasser zuzufügen. Das Gemisch wird in einen Kolben gebracht, der kalten Flüssigkeit (nach *Dragendorff*) auf je ca. 360 g 6—8 g Kaliumchlorat zugefügt und nun auf dem Wasserbade erwärmt; bei dem so allmählich erfolgenden Warmwerden der Mischung wirkt das Chlor ganz besonders energisch zerstörend. Später — sobald ein Dunkelwerden der Flüssigkeit anzeigt, dass alles Salz verbraucht und noch weiterer Zusatz erforderlich ist — füge man je etwa 2 g zu. Das verdunstende Wasser ist von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Ist die Oxydation vollendet, d. h. bleibt die Flüssigkeit weingelb, so erwärmt man, ebenfalls unter Ersatz des verdunstenden Wassers, bis zur Verjagung des Chlors, filtriert heiss ab und wäscht mit heissem Wasser nach.

Man hat nun im Allgemeinen die Metalle als Chloride in der Lösung, Arsen als Arsensäure; Chlorblei ist in heissem Wasser löslich, kann aber, wenn in grösseren Mengen vorhanden, beim Erkalten auskrystallisieren; Chlorsilber wird zum grössten Teile ungelöst hinterbleiben, geht aber unter Umständen z. T. in die Lösung über. Ungelöst könnten sich ferner im Filtrerrückstande finden schwefels. Blei und schwefels. Baryum. Von sonstigen Elementen sind hier zu berücksichtigen: Kupfer, Quecksilber, Zinn; dann Antimon und Wismuth (diese beiden wegen Verwendung ihrer Verbindungen als Arzneimittel), ferner Zink und Chrom.

a) **Prüfung des Filtrerrückstandes auf Silber, Blei und Baryum.**

Der Rückstand kann, wie erwähnt, Chlorsilber, Chlorblei, schwefels. Blei und schwefels. Baryum, ausserdem aber Fett, unzerstörte Reste organischer Substanz, Papierfasern etc. enthalten. Man äschere ihn nach dem Trocknen samt Filter vorsichtig in einem Porzellantiegel ein und schmelze die nun hinterbleibende kohlige Masse mit einem Gemenge von Salpeter und Natriumcarbonat, das man in Portionen langsam zusetzt, damit die Reaktion nicht zu heftig wird; es könnte sonst Detonation eintreten. Die Schmelze weicht man in Wasser auf, leitet — zur Fällung etwa noch gelösten Bleicarbonates — Kohlensäure in die Lösung, lässt absitzen und prüft nun den Bodensatz, nachdem man ihn bis zum Verschwinden der Salzsäure-, bzw. Schwefelsäurereaktion durch Dekantieren ausgewaschen hat.

War im ursprünglichen Lösungsrückstand Silber als Chlorsilber vorhanden, so ist dies nun reduziert und man findet Silberkügelchen oder gewöhnlich graue Silberflitterchen. Man löst diese in Salpetersäure und prüft zunächst mit Salzsäure (es fällt Chlorsilber, in Ammoniak löslich) und führt gegebenenfalls auch weitere Reaktionen aus. Zu quantitativer Bestimmung kann man das Chlorsilber in bekannter Weise wägen.

Ist der Bodensatz nicht metallisch grau, sondern weiss, so handelt es sich um Blei oder Baryum, die in Form der Carbonate vorliegen. Ihre Unterscheidung bietet keine Schwierigkeiten: man löse in wenig verdünnter Salpetersäure und prüfe zunächst eine kleine Probe mit Schwefelwasserstoff. Entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, so fälle man zu weiterer Konstatierung einen zweiten Teil der Lösung mit Salzsäure (Niederschlag von Chlorblei), den Rest fälle man mit Schwefelsäure. Es fällt schwefels. Blei, dessen Löslichkeit in basisch weins. Ammon man zu weiterer Charakterisierung benutzt. — Quantitativ bestimmt man Blei (durch Fällen als Sulfid, Oxydation des Sulfides mit Salpetersäure, Verdampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure) als Sulfat.

Giebt bei obiger Prüfung Schwefelwasserstoff keine Fällung, so konstatierte man Baryum durch seine Fällbarkeit mit Ammoncarbonat, resp. mit Schwefelsäure. Eine Probe der salpeters. Lösung kann man auch am Platindraht auf die charakteristische Färbung der nicht leuchtenden Flamme prüfen. — Quantitative Bestimmung als Sulfat.

b) **Trennung** der vom unlöslichen Rückstand abfiltrierten Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Durch die hinreichend verdünnte Lösung, die sich in einem Kolben auf dem Wasserbad befindet, leitet man unter gelindem Erwärmen (auf ca. 70°) einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas (vgl. pag. 2). Man lässt, wenn man längere Zeit eingeleitet hat, unter fortwährendem Einleiten erkalten und dann gut verschlossen 12–24 Stunden lang stehen. Sollte die Flüssigkeit nach dieser Zeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, so wiederholt man das so lange, bis die Flüssigkeit nach dem Stehen noch stark nach dem Gase riecht.

Entsteht ein dunkler Niederschlag, so ist wohl Kupfer, Blei, Wismuth oder Quecksilber (auch Silber) vorhanden. Ist der Niederschlag nicht dunkel gefärbt, so dürften die genannten Metalle nicht vorhanden sein: es werden wohl nur Antimon, Zinn oder Arsen sich im Niederschlage finden. (Ein geringer Niederschlag bildet sich übrigens fast immer.)

Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird auf einem nicht zu grossen Filter (60mm Radius) gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird, gegebenen Falls durch Eindampfen konzentriert, nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., bis eben Alles gefällt ist.

Der aus Schwefelmetallen bestehende Niederschlag wird noch feucht mit warmem gelbem Schwefelammonium, das mit etwas ammoniakhaltigem Wasser verdünnt ist, behandelt. Es gehen (neben organischer Substanz) in Lösung:

Arsen als Ammoniumthioarseniat, $\text{AsS}^4(\text{NH}^4)^3$,
 Antimon als Ammoniumthioantimoniat, $\text{SbS}^4(\text{NH}^4)^3$,
 Zinn als Ammoniumthiostannat. $\text{SnS}^3(\text{NH}^4)^2$, ferner z.
 Teile

Kupfer als $\text{Cu}^2\text{S}^7(\text{NH}^4)^2 = 2\text{CuS} \cdot (\text{NH}^4)^2\text{S}^5$.

Ungelöst bleiben:

Kupfer (z. T.), Quecksilber, Blei, Wismuth (und Silber) als Sulfide.

Wir haben also nun zu untersuchen die Schwefelammonlösung und den in Schwefelammonium unlöslichen Teil der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Sulfide.

c) **Untersuchung der Schwefelammonlösung.**

Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn wird, da in der Schwefelammonlösung organische Substanz wohl immer enthalten ist, am besten nach der *Meyer'schen* Methode durchgeführt. Es wird hierbei die organische Substanz, die schädlich wirkt, weggeschafft und auch eine sichere Trennung von Antimon und Arsen bewirkt. Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des pyroantimons. Natrium in Wasser bei Gegenwart von Alkali; Zinn kann als Zinnoxid leicht geschieden werden und arsens. Natrium ist leicht in Wasser löslich. Die Ausführung der Trennung geschieht in folgender Weise.

Die Schwefelammonlösung wird in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit höchst konzentrierter Salpetersäure übergossen und nun mit dieser behufs Oxydation abgedampft; dies wird erforderlichen Falls wiederholt, bis die Oxydation vollendet ist. Nun giebt man zum Rückstande zunächst Natronlauge zur Neutralisation, dann Natriumcarbonat und etwas Natronsalpeter, dampft die Masse in einem Porzellantiegel zur Trockne ab und erhitzt vorsichtig bis zum Schmelzen. Die anfangs braune Schmelze wird schliesslich hell erscheinen, wenn alle organische Substanz zerstört ist; andern Falls giebt man noch etwas Natronsalpeter zu.

Man nimmt die Schmelze in Wasser auf, wobei, wie erwähnt, Arsen als arsens. Natrium in Lösung geht, Antimon als Pyroantimoniat, $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{H}^2\text{Na}^2$, ungelöst bleibt. Zinnoxid würde zum Teil direkt ungelöst hinterbleiben, zum Teil als zinn. Natrium in Lösung gehen: um alles Zinnoxid abzuscheiden, leitet man daher in die (eventuell trübe) Lösung der Schmelze Kohlensäure ein. Kupfer würde in der Lösung als schwarzes Oxyd suspendiert sein, ebenso kann sich Eisenoxyd suspendiert finden. Man trennt durch Filtration und prüft, wie folgt.

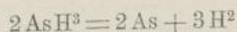
1) **Nachweis von Arsen.** (Verfahren von *Berzelius-Marsh.*)
 Die wie angegeben erhaltene Lösung des arsensauren Natriums enthält noch neben Carbonat und Sulfat auch Nitrit und Nitrat. Das Arsen soll nun später im *Marsh'schen*

Apparate in Form von Arsenwasserstoff entwickelt und erkannt werden; deshalb müssen zunächst salpetrige und Salpetersäure entfernt werden, welche die Bildung gasförmigen Arsenwasserstoffs verhindern. Man giebt zur Lösung vorsichtig reine verdünnte Schwefelsäure in genügendem Ueberschuss und dampft über einer Asbestplatte langsam ab, bis schliesslich Schwefelsäuredämpfe entweichen. Die nun verbleibende saure Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser und prüft sie im *Marsh'schen* Apparate. (Man verdünnt sie, falls man zweckmässig die qualitative mit der quantitativen Bestimmung vereinigen will, auf ein bestimmtes Volum und benutzt zu beiden Prüfungen gemessene Mengen der Lösung.)

Der *Marsh'sche* Apparat besteht aus einer zweihalsigen *Woulff'schen* Flasche mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr. Letzteres ist mit einem Trockenrohr verbunden, das zur Hälfte mit Aetzkalkstücken, zur anderen Hälfte mit gekörntem Chlorcalcium beschickt ist. An dieses schliesst sich das Reduktionsrohr an. Dieses Reduktionsrohr ist hergestellt aus schwerschmelzbarem, bleifreiem Glase (von 6—8 mm lichter Weite); es ist an einer oder an zwei Stellen durch Ausziehen verengt und am Ende in einen aufsteigenden, in eine Spitze ausgezogenen Schenkel aufgebogen. (Die *Woulff'sche* Flasche kühlt man vorteilhaft durch Einstellen in ein Gefäss mit Wasser.)

Man giebt nun zunächst in die *Woulff'sche* Flasche reines Zink, gekörnt oder in Stücken, dann Wasser, bis das Trichterrohr unten abgesperrt ist. Nun lässt man durch das Trichterrohr verdünnte reine Schwefelsäure (1 T. Schwefelsäure, 3 T. Wasser) zufließen, um die Wasserstoffentwicklung einzuleiten. Ist man sicher, dass alle Luft verdrängt ist, so entzündet man den Wasserstoff an der Spitze des Reduktionsrohres und erhitzt dieses vor einer der Verengerungen bis zum beginnenden Erweichen. Lässt man nun eine Zeit lang (im Ernstfalle mindestens eine Stunde lang) unter fortgesetztem Erhitzen Wasserstoff durch das Rohr streichen, so darf, falls die verwendeten Reagentien rein sind, in der Verengung kein dunkler Belag, kein Spiegel entstehen; andernfalls wäre der Versuch mit reinen Materialien zunächst zu wiederholen. Sind die Materialien arsenfrei befunden, so lässt man einen kleinen Teil der zu prüfenden Flüssigkeit durch das Trichterrohr zufließen, indem man weiter erhitzt.

Ist in der Flüssigkeit Arsen enthalten, so mischt sich dem Wasserstoff Arsenwasserstoff bei; da dieser beim Glühen nach



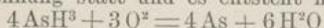
zerlegt wird, bildet sich nun, mehr oder weniger rasch, in der Verengung des Rohres ein glänzender schwarzbrauner bis schwarzer Arsen-Spiegel. (Bei ganz geringem Arsengehalt

der Flüssigkeit wird man eine grössere Menge zum Versuch verwenden und genügend lange abwarten müssen.)

Hat man den Spiegel erhalten, so stellt man das Erhitzen ein; die Wasserstoffflamme, der nun der Arsenwasserstoff zugeführt wird, färbt sich bald bläulich-weiss, indem dieser zunächst zu arseniger Säure verbrennt:

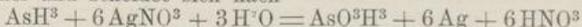


Kühlt man aber die Flamme durch Hineinhalten eines Schälchens aus echtem Porzellan ab, so findet nur mehr partielle Verbrennung statt und es entsteht nach



metallisches Arsen, das sich als glänzend schwarzbrauner Arsenfleck auf dem Porzellanschälchen abgelagert. Man stelle so in mehreren Schälchen sich Flecken her.

Sind auch die Flecken erhalten, so dreht man die Ausströmungsöffnung des Reduktionsrohres nach unten, löscht die Wasserstoffflamme, verbindet mit einem Gasleitungsrohrchen und lässt nun das Gas in (mit Salpetersäure angesäuerte) Silbernitratlösung treten. Es färbt sich bald die Lösung dunkel und scheidet sich nach



metallisches Silber aus, während arsenige Säure in Lösung geht.

(Dass man sich bei all diesen Versuchen vor dem Einatmen des stark giftigen Arsenwasserstoffs hüten muss, ist wohl selbstverständlich.)

Hat man so das Arsen als Spiegel und Fleck, sowie in Form von arseniger Säure erhalten, so stelle man zu weiterer Identifizierung noch folgende Versuche an:

Den Arsenfleck in dem einen Schälchen prüfe man auf sein Verhalten zu einer Lösung von unterchlorigs. Natrium; liegt wirklich Arsen vor, so wird der Fleck beim Betupfen mit der Lösung rasch verschwinden. (Antimon löst sich nicht.) — Betupft man einen zweiten Fleck mit Schwefelammonium, so löst er sich bei gelindem Erwärmen; verdunstet man nun die Lösung, so hinterbleibt gelbes Schwefelarsen. (Antimon würde orangerotes Schwefelantimon liefern.) — Schneidet man das Reduktionsrohr an der Stelle des Spiegels auseinander und hält den einen Teil mit einem Teil des Spiegels in eine kleine Flamme, so tritt der charakteristische Knoblauchgeruch auf. — Zu der durch Einleiten des Arsenwasserstoffs in die Silbernitratlösung erhaltenen, vom Niederschlage abfiltrierten, arsenige Säure enthaltenden Lösung giebt man vorsichtig tropfenweise Ammoniak; es wird bei genauer Neutralisation sich gelbes arsenigs. Silber abscheiden. Besser überschichtet man die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit; es wird dann in der Berührungszone der gelbe Niederschlag auftreten.

Zur quantitativen Bestimmung dient der gemessene

Rest der teilweise zum qualitativen Nachweise benutzten Lösung. Man kann in derselben Arsen in bekannter Weise als Magnesiumammoniumarseniat fällen und nach Trocknen bei 105° dieses als $\text{AsO}^4\text{MgNH}^4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wägen. Oder man reduziert die Lösung mit wässriger schwefliger Säure, fällt nach dem Verjagen der überschüssigen schwefligen Säure mit Schwefelwasserstoff das Arsen als Trisulfid, sammelt auf gewogenem Filter, wäscht mit Schwefelkohlenstoff aus und wägt nach dem Trocknen bei 100° .

2) **Nachweis von Zinn, Antimon und Kupfer.** Der beim Anziehen der Arsenschmelze eventuell hinterbleibende Rückstand kann enthalten Zinn als weisses Zinnoxid, Antimon als weisses pyroantimons. Natrium, endlich Kupfer als schwarzes Kupferoxyd.

Ist nach der Farbe des auf einem kleinen Filter gesammelten und ausgewaschenen Rückstandes Kupfer zu vermuten, so löst man die in der Regel geringe Menge desselben in einigen Tropfen Salpetersäure und prüft die Lösung in bekannter Weise mit Ammoniak, das Blaufärbung hervorrufen wird. (Diese Lösung vereinigt man mit der an anderer Stelle zu findenden Hauptmenge, wenn der quantitative Versuch mit dem qualitativen verbunden werden soll.)

Ist der Rückstand weiss, also auf Zinn und Antimon zu prüfen, so äschert man samt dem Filter im Porzellantiegel ein; zur hinterbleibenden Asche giebt man etwas Cyankalium und erhitzt im Tiegel bis zum beginnenden Glühen. Es entsteht so metallisches Zinn oder Antimon, das man nach dem Aufweichen der Schmelze sammelt. Es kann dann das Metall nach dem Trocknen gewogen werden, wodurch man in bequemster Weise die quantitative Bestimmung mit dem Nachweis verbinden kann.

Man erwärmt nun das Metall mit etwas Salzsäure: ist es Zinn, so geht es als Zinnchlorür leicht in Lösung. In der Lösung weist man es durch die bekannten Reaktionen nach. Ein Teilchen der Lösung versetzt man mit etwas Quecksilberchloridlösung: es entsteht zunächst weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der allmählich, besonders bei Zusatz von etwas mehr Zinnlösung in graues, fein verteiltes metallisches Quecksilber übergeht. Einen andern Teil der Zinnlösung fällt man mit Schwefelwasserstoff: es fällt schwarzes Zinnsulfür. Löst man dies in wenig schwach gelbem Schwefelammonium und fällt wieder mit Salzsäure, so schlägt sich nun gelbes Zinnsulfid nieder.

Antimon ist in Salzsäure unlöslich; giebt man aber einige Tropfen Salpetersäure zu und erwärmt wieder, so löst es sich zu Antimonchlorür (oder Chlorid). Verjagt man überschüssige Salpetersäure durch längeres gelindes Erwärmen, und giebt zu einem Teile der Lösung Wasser, so fällt basisches

Antimonchlorür (oder Pyroantimonsäure) aus. In einen zweiten Teil der Lösung leitet man Schwefelwasserstoff: es entsteht der bekannte orangefarbene Niederschlag von Antimonsulfür (oder Sulfid).

d. Untersuchung des in Schwefelammon unlöslichen Teils des Schwefelwasserstoff-Niederschlags.

Dieser unlösliche Rückstand kann, wie erwähnt, enthalten: Blei, Kupfer, Wismuth, Quecksilber, auch Silber als Sulfide.

Man behandelt den Niederschlag — am besten nachdem man ihn, wenn möglich, vom Filter abgespült hat — mit mässig konzentrierter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen: die Sulfide von Blei, Kupfer, Wismuth und Silber gehen als Nitrate in Lösung, Quecksilbersulfid bleibt ungelöst zurück.

Bleibt deshalb hier ein schwarzer Rückstand von Quecksilbersulfid, so löst man dies in der Salpetersäure nach Zusatz von Salzsäure als Chlorid auf; die Lösung befreit man durch (eventuell wiederholtes) Abdampfen auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne von Salpetersäure und prüft nun in bekannter Weise mit Zinnchlorür. Man giebt dies zur Lösung und wird sehen, dass zunächst der weisse Niederschlag von Quecksilberchlorür, dann bei weiterem Zusatz der graue Niederschlag von metallischem Quecksilber entsteht. — Zur quantitativen Bestimmung kann man so das Quecksilber aus der ganzen Menge der Lösung fällen, in einem gewogenen Porzellantiegelchen sammeln, durch Decantation (unter Zusatz von Salzsäure) sorgfältig auswaschen und nach dem Trocknen bei gelinder Wärme wägen. — Besser löst man das gefällte Quecksilber (nach sorgfältigem Auswaschen durch Dekantieren) wieder in Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure auf, verjagt, wie oben, die Salpetersäure, vereinigt das Quecksilberchlorid mit der Hauptlösung, fällt als Sulfid, sammelt dies auf einem bei 100° getrockneten Filter, wäscht mit Schwefelkohlenstoff in bekannter Weise aus, trocknet bei 100° und wägt.

Hat sich der Niederschlag in der Salpetersäure gelöst, so prüft man zunächst mit Schwefelsäure auf Blei. Entsteht ein Niederschlag, so sammelt man diesen — nach völliger Ausfällung der ganzen Lösung — zur quantitativen Bestimmung auf einem Filterchen, äschert dies samt Niederschlag im gewogenen Porzellantiegel ein, raucht den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und dann mit etwas Schwefelsäure ab, glüht und wägt. (Sollte beim Lösen des ursprünglichen Schwefelbleiniederschlags in Salpetersäure sich etwas unlösliches Bleisulfat gebildet haben, so wäre dies bei der quantitativen Bestimmung mit beizuziehen.) — Zur weiteren Konstatierung des Bleies kann man den Rückstand von Bleisulfat in bekannter Weise durch Alkalicarbonat zersetzen,

das erhaltene Bleicarbonat in Salpetersäure lösen und diese Lösung mit Kaliumchromat, Jodkalium etc. prüfen.

Bringt Schwefelsäure keinen Niederschlag hervor, so prüft man die Flüssigkeit weiter mit Salzsäure: es kann Chlorsilber ausfallen. (S. oben pag. 30.)

Entsteht durch Salzsäure ebenfalls keine Fällung, so giebt man nun Ammoniak im Ueberschuss zu. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist wohl Wismuth vorhanden; man überzeuge sich durch Lösen desselben in wenig Salzsäure und Zusatz von Wasser: es muss eine Fällung von basischem Chlorwismuth entstehen. — Da der durch Ammoniak entstehende Niederschlag häufig Spuren von Eisen enthält, auch wohl etwas hieher verschlepptes Calciumphosphat enthalten kann, löse man zur quantitativen Bestimmung in verdünnter Salzsäure und fälle mit Schwefelwasserstoff als Wismuthsulfid; dies löse man in verdünnter Salpetersäure, fälle mit Ammoniak Wismuth als Hydroxyd und führe es schliesslich in Wismuthoxyd über.

Ist Kupfer vorhanden, so wird nach Zusatz von Ammoniak zur Lösung die bekannte Blaufärbung eintreten, kann aber leicht — da hier Eisen und organische Substanzen wohl nie fehlen — auch Eisen in Lösung bleiben, d. h. die Lösung durch Ammoniak missfarbig werden. In diesem Falle verfähre man folgendermassen: Man säure die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure an und fälle mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade aus; das gefällte Schwefelkupfer sammle man auf einem Filter und wasche aus. Es wird dann mit dem Filter zur Zerstörung der organischen Substanz eingeäschert, der Rückstand in Salpetersäure aufgenommen und die nun erhaltene Lösung wieder mit Ammoniak versetzt: Eisen wird jetzt als Hydroxyd gefällt, Kupfer dagegen an der Blaufärbung der Lösung erkannt werden. — Zur quantitativen Bestimmung fällt man Kupfer als Sulfid und bestimmt dies entweder in bekannter Weise durch Glühen im *Rose'schen* Tiegel, oder äschert das Sulfid samt Filter ein, löst in Salpetersäure, fällt mit Natronlauge unter Zusatz von etwas reinem Traubenzucker, sammelt den Niederschlag, wäscht aus, glüht und wägt schliesslich als Kupferoxyd.

e. Prüfung des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage (Nachweis von Zink, Chrom und Baryum).

Zur Prüfung auf Baryum, das sich hier noch finden könnte, versetzt man einen Teil der frisch filtrierten, noch klaren Lösung mit Alkalisulfatlösung. Ist Baryum vorhanden, so entsteht ein Niederschlag von Baryumsulfat. Man fälle völlig aus und behandle des Weiteren den Niederschlag, wie früher (pag. 30) für das bei der Oxydation mit Kaliumchlorat unlöslich gebliebene Baryumsulfat angegeben wurde, d. h. man zerlege ihn mit Natriumcarbonat und Salpeter u. s. w.

Ob Chrom vorhanden ist, wird sich wohl aus der Färbung, bezw. dem Farbumschlag durch Reduktion der Chromsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ergeben haben. Zum Nachweise dampfe man die Lösung ein, mische den Rückstand mit Potasche und Salpeter und trage das Gemisch in einzelnen Portionen in einen Porzellantiegel ein, in dem man es zum Schmelzen erhitzt. Es entsteht aus dem Chromoxyd chroms. Kalium unter Gelbfärbung der Schmelze. Die Schmelze laugt man mit Wasser aus und filtriert die Lösung vom Ungelösten (Eisenoxyd u. s. w.) ab.

Enthält diese Lösung Chrom, so ist sie gelb gefärbt; sättigt man die Lösung mit Essigsäure und setzt Bleiacetlösung zu, so fällt gelbes Bleichromat (neben Sulfat). — Zur quantitativen Bestimmung verfährt man nach *Otto* in der Weise, dass man den Sulfat enthaltenden Bleichromatniederschlag auswäscht und in einem Kölbchen mit Salzsäure und Alkohol erwärmt. Ist Reduktion des Chromates zu Chromchlorid eingetreten, so erwärmt man die Flüssigkeit, ohne das ungelöste Sulfat zu entfernen, mit etwas Schwefelsäure, um Chrom- und Bleichlorid in die Sulfate überzuführen, verjagt Salzsäure und Alkohol, filtriert vom Bleisulfat ab und fällt nun das Chrom durch Ammoniak als Hydroxyd, um dies schliesslich als Oxyd zu wägen.

Vermutet man in der Lösung nicht Chrom, sondern Zink, so giebt man nach *Otto* zu derselben Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und dann Schwefelammonium. Es fällt Schwefeleisen, Calciumphosphat etc., sowie eventuell vorhandenes Zink als Zinksulfid aus. Man lässt den Niederschlag sich scheiden und giebt dann verdünnte Essigsäure zu. Die Phosphate, sowie die Hauptmasse des Schwefeleisens lösen sich, Zinksulfid bleibt (eisenhaltig) zurück. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und samt Filter in einem Porzellantiegelchen eingäschert. Den hier verbleibenden Rückstand löst man in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, neutralisiert die Lösung mit Natriumbicarbonat, giebt dann essigs. Natrium und etwas Essigsäure zu und erhitzt nun zum Sieden. Es wird sich die Flüssigkeit beim Zusatz des essigs. Natriums meist rot färben (Bildung neutralen Eisenacetates) und sich beim Kochen meist ein geringer rotbrauner Niederschlag (basisches Eisenacetat) bilden. Man filtriert vom Niederschlage heiss ab und leitet in das farblose Filtrat Schwefelwasserstoff ein: ist Zink vorhanden, so fällt weisses Zinksulfid aus. Dies sammelt man und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Mit der Lösung des Schwefelzinks stellt man die üblichen Zinkreaktionen an (Fällung und Wiederauflösung durch Natronlauge, Fällung der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff). — Zur quantitativen Bestimmung kann man das Zinksulfid nach Einäschern in etwas Säure lösen und nach Fällung als basisch Zinkcar-

bonat (durch Natriumcarbonat) als Zinkoxyd wägen.

(Will man auf Zink und Chrom prüfen, d. h. liegen keine speziellen Anzeichen vor, so teile man die Lösung in 2 Teile, prüfe den einen auf Chrom, den andern auf Zink, wie angegeben.)

VIII. Quantitative Bestimmung der anorganischen Gifte.

Es ist in Obigem bereits stets an geeigneter Stelle die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung bei den einzelnen Giften betont worden. Dabei ist angenommen worden, dass dieselbe Hand in Hand mit dem qualitativen Nachweise gehe. Dies setzt natürlich voraus, dass alle Operationen beim ganzen Gange ohne Verluste, unter richtigem Ausfällen u. s. w. vorgenommen werden. Vielfach dürfte es — besonders bei Uebungsanalysen — besser und einfacher sein, die quantitative von der qualitativen Bestimmung zu trennen. Hierüber einige weitere Angaben!

Silber fällt man, wenn es in Lösung vorliegt, mit Salzsäure als Chlorsilber, löst dies wieder in Ammoniak und fällt dann mit Salpetersäure aufs Neue als Chlorsilber aus, das in üblicher Weise gewogen wird. — Liegen feste Massen, Contenta etc. vor, so oxydiert man mit Salzsäure und Kaliumchlorat, unter Vermeidung grösseren Ueberschusses an Salzsäure; es bleibt, wie erwähnt, Silber als Chlorsilber im Rückstand, das man nach pag. 30 mit Soda und Salpeter schmelzt: das so erhaltene Silber kann man direkt wägen oder in Salpetersäure lösen und in der Lösung Silber als Chlorsilber bestimmen. (Vgl. pag. 30.)

Blei fällt man aus Lösungen direkt als Sulfat; das Sulfat sammelt man auf einem kleinen, gemessenen Filter, äschert es im Porzellantiegel ein, raucht den Rückstand zunächst mit etwas Salpetersäure, dann mit etwas Schwefelsäure ab, glüht und wägt als Sulfat. — Liegen feste Massen vor, so oxydiert man mit Salzsäure und Kaliumchlorat und giebt zur warmen, eventuell bereits durch Bleisulfat getrübbten Flüssigkeit noch verd. Schwefelsäure zur völligen Fällung des Bleies als Sulfat, das man wie oben weiter behandelt. (Vgl. pag. 31.)

Baryum wäre analog als Sulfat zu bestimmen. (Vgl. pag. 31.)

Kupfer, Wismuth, Antimon, Zinn fällt man nach Oxydation der Lösung, bezw. der festen Massen mit Salzsäure und Kaliumchlorat und nach Verjagen des überschüssigen Chlors mit Schwefelwasserstoff als Sulfide aus. (Muss man hiebei die Lösung verdünnen, so füge man bei Gegenwart von Antimon der Lösung etwas Weinsäure zu!) Den Sulfidniederschlag sammelt man auf einem Filter, äschert zur Zerstörung der beigemengten organischen Substanz ein, nimmt wieder in

Säure (Salzsäure, eventuell Zusatz von wenig Salpetersäure) auf und fällt nun aus der Lösung:

Kupfer mit Natronlauge (Bestimmung als Oxyd).

Wismuth mit Ammoniak (Bestimmung als Oxyd).

Antimon mit Schwefelwasserstoff (Bestimmung als Trisulfid unter Erhitzen im Kohlensäurestrom zur Entfernung des Schwefels, vgl. Gewichtsanalyse pag. 115).

Zinn mit Schwefelwasserstoff (Bestimmung als Zinnoxid nach Einäscherung und Behandlung des Rückstandes mit konz. Salpetersäure, vgl. Gewichtsanalyse pag. 70).

(Vgl. bez. Kupfer p. 37, Wismuth p. 37, Antimon p. 35, Zinn p. 35.)

Quecksilber fällt man (nach Oxydation mit Salzsäure und chlors. Kalium) mit Schwefelwasserstoff als Sulfid; den Niederschlag wäscht man durch Dekantieren aus, löst nochmals in Salzsäure und wenig Salpetersäure auf und bestimmt wie bereits besprochen (vgl. p. 36). — Beim Dekantieren giesst man durch ein kleines Filter ab; zeigt sich hier etwas Sulfid, so löst man dies gleichfalls in etwas Königswasser und giebt zur Hauptmasse.

Arsen fällt man (nach Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat) mit Schwefelwasserstoff; den Niederschlag wäscht man durch Dekantieren aus, löst in Salzsäure und wenig Salpetersäure auf, reduziert in der Lösung — nach Verjagen des überschüssigen Chlors — die Arsensäure zu arseniger Säure etc., d. h. bestimmt das Trisulfid wie pag. 35 angegeben. — Beim Dekantieren giesst man durch ein kleines Filter ab und löst dann eventuell anhaftendes Schwefelarsen in Ammon auf. — Man kann natürlich auch im Anschluss an pag. 34 als Magnesiumarseniat bestimmen, auch Arsen als Arsenchlorür durch Destillation mit Eisenchlorür übertreiben und dann im Destillat als Trisulfid bestimmen (vgl. Gewichtsanalyse pag. 89).

Chrom bestimmt man, wie pag. 38 angegeben, als Chromoxyd unter Eindampfen der ursprünglichen oder der durch Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltenen Lösung.

Zink bestimmt man als Oxyd im Anschluss an p. 38 unter Verwendung der ursprünglichen oder der durch Oxydation erhaltenen Lösung.

Trennungen zweier anorganischer Gifte sind hier nicht berücksichtigt, nur bezüglich Chrom und Blei (Bleichromat), sowie Kupfer und Arsen (Schweinfurter Grün) sei Folgendes bemerkt!

Zur Trennung von Chrom und Blei reduziert man die Lösung in Salzsäure und Kaliumchlorat nach Verjagen des Chlors mit Alkohol, fällt Blei als Sulfat; im Filtrat bestimmt man dann Chrom wie oben.

Zur Trennung von Arsen und Kupfer destilliert man (vgl. oben) Arsen als Chlorür aus der Lösung ab; im Destillate bestimmt man Arsen als Sulfür, im Destillationsrückstand Kupfer nach Fällung als Sulfid etc. in Form von Oxyd.