

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 Ammonsulfat 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 verwerten. 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 tränkt die Streifen mit frisch bereiteter Guajak-tinktur, lässt den Alkohol verdunsten und benetzt dann mit der verdünnten wässrigen 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 Carbonsäure.)

**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 Dunkenzimmer 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