

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

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-

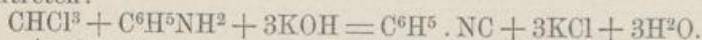
gangenen Teilen des Destillates Bittermandelöl nachweisen, so überzeuge man sich zunächst, ob der Bittermandelölgeruch, der auch von Blausäure allein herrühren könnte, nicht durch Zusatz von Silbernitratlösung verschwindet. Verschwindet er nicht, so schüttele man die trübe Lösung mit Aether aus; die 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 salzs. 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.)

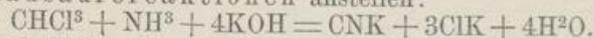
c. **Nachweis von Alkohol.** Zum Nachweise von Alkohol in Gemengen, Tinkturen etc. destilliert man — am besten nach Abstumpfung durch Natriumcarbonat resp. nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion — im Wasserbade bei vorgelegtem Kühler ab; der Alkohol wird sich in den ersten 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

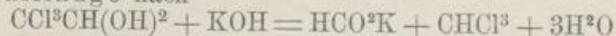
seinen charakteristischen süßlichen Geruch verraten. Isoliert wird es durch Destillation, wobei es leicht mit den Wasserdämpfen übergeht. Im Destillate scheidet es sich entweder in öligen Tropfen aus oder erteilt wenigstens, wenn es seiner geringen Menge wegen gelöst bleiben sollte, dem übergegangenen 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:

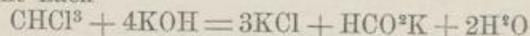


Auch Chloralhydrat kann mit den Wasserdämpfen übergetrieben werden; man nimmt es aus dem Destillate in Aether auf, der es beim Verdunsten krystallinisch hinterlässt. Zu erkennen am charakteristischen Geruch. Wird beim Erwärmen mit Kalilauge nach



unter gleichzeitiger Bildung von ameisens. Kalium in Chloroform übergeführt.

Zur quantitativen Bestimmung des Chloroforms kann man die ätherische Ausschüttelung des wässerigen 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 Carbolsäure (Phenol und Kresol).** Der Nachweis von Carbolsäure 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 Carbolsäure auszutreiben. Die Masse ist vorher mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern.

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

Gerüche 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 beige-mengt 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,  $C^6H^2(NO^2)^3OH$ ). 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  $80^\circ$  und wägt. (Bez. der Titration von Phenol und der Bestimmung in Verbindstoffen 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) blaviolette 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