

macht sich ein prägnanter Geruch nach Cicuta bemerkbar. Veratrin entwickelt nach Kondakow bei der Vitalischen Probe einen deutlichen Geruch nach Conium. — Essigsäure Salze führt man zum Zweck des Nachweises gern in den sehr charakteristisch riechenden Essigäther über. — Von Metalloidsubstanzen besitzen die als Kakodyle bezeichneten Arsenverbindungen einen so intensiven Geruch, dass sie von κακός (schlecht) und ὀζειν (riechen) den Namen Kakodyle bekommen haben. Der Pilz *Penicillium brevicaulis* bildet schon aus den geringsten Spuren von Arsenik einen intensiven Geruch. — Aus Tellursalzen entstehen im Organismus stinkende organische Metallverbindungen, so dass der Mensch wie Knoblauch zu riechen anfängt. — Einen ähnlichen Geruch bekommt die Exhalationsluft des Menschen auch nach Inhalation oder Einnehmen von Aether bromatus und vielen anderen Bromverbindungen.

VI. Einiges über die Auffindung metallischer Gifte.

In organischen Gemischen, wie Blut, Speisebrei, Leberauszug etc. lassen sich selbst diejenigen Metalle, welche sonst durch charakteristische Reaktionen noch in grösster Verdünnung leicht zu erkennen sind, oft nicht nachweisen. Man könnte nun in Versuchung kommen, das Organ resp. die flüssigen Massen stets einzutrocknen, zu veraschen und die Asche zu untersuchen. Dies wäre jedoch in vielen Fällen ein grober Kunstfehler, da einige der fraglichen Metalle wie Quecksilber und Arsen sich dabei verflüchtigen könnten. Man muss vielmehr Verfahren anwenden, bei denen auf nassem Wege zerstört wird. Solcher giebt es mehrere. Ich nenne nur die folgenden:

1. **Methode von Fresenius und Babo**¹⁾, in Anlehnung an ein 1838 von Duflos und von Millon aufgestelltes Prinzip ausgearbeitet. Diese weitaus üblichste Methode benutzt freies Chlor im status nascendi zur Zerstörung der organischen Substanzen, wobei dieses energisch wirkende Agens drei Wirkungen entfaltet: es oxydiert, spaltet und chloriert. Auf die oxydierende Wirkung kommt es vor allem an. Das Verfahren im Detail ist folgendes:

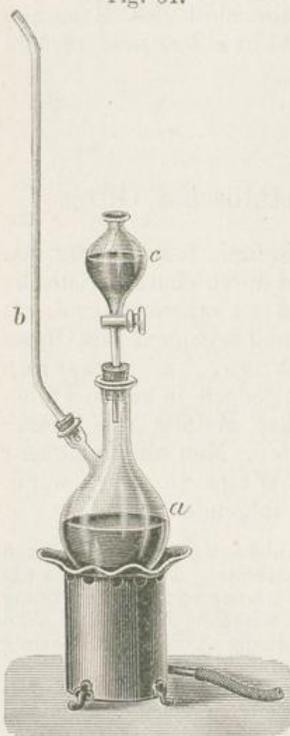
Man bringt die zu untersuchenden, sehr gut zerschnittenen und zerriebenen Substanzen nach Entfernung etwa vorhandenen Alkohols in einen geräumigen, höchstens halb zu füllenden Kolben, am besten von der in Fig. 51 dargestellten Form. b ist ein langes Kondensationsrohr für die sich entwickelnden, durch einen Abzug zu entfernenden Dämpfe. Durch die andere Oeffnung führt ein mit Hahn versehener Trichter. Der zu zerstörende Brei wird, mit einem Gemisch aus je 2 g chlorsaurem Kali auf 100 g konz. arsenfreier Salzsäure gut angerührt, auf dem Wasserbade erwärmt, wobei er sich dunkel färbt. Da die Temperatur des Wasserbades zur Zerstörung oft nicht hinreicht, so empfiehlt es sich nach einiger Zeit, den Kolben auf einem Gasofen vorsichtig weiter zu erhitzen, indem man aus dem Trichter tropfenweis, aber kontinuierlich eine kalt gesättigte Kaliumchloratlösung in die schäumenden Massen tropfen lässt, bis der Inhalt nach dem Verschwinden der Chlornebel hellgelb ist und so bleibt. Jetzt wird noch einmal eine etwas grössere Menge der Lösung desselben Salzes zugefügt und so lange erhitzt, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist; eventuell treibt man schliesslich die letzten Chlormengen durch einen CO₂-Strom aus. Bisweilen ist es nötig, während der Zerstörung neue Salzsäure zuzusetzen, besonders wenn der Kolbeninhalt zu dick geworden ist. Beim Zusammentreffen von chlorsaurem Kali mit viel Salz-

¹⁾ Ann. d. Chem. Bd. 49, 1844, p. 308.

säure in der Hitze soll folgende Umsetzung vor sich gehen: $6\text{ClH} + \text{KClO}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl} + \text{KCl}$. Das gebildete Chlorkalium wirkt natürlich bei der Zerstörung nicht mit, sondern stört im Gegenteil höchstens durch seine Anwesenheit. Ludwig und Zillner¹⁾ wenden daher zunächst kochende Salzsäure an und KClO_3 später und nur in sehr kleinen Mengen. Vergl. jedoch die folgende Modifikation.

2. **Modifikation von Sonnenschein und Jeserich**²⁾. Diese Autoren haben vorgeschlagen, statt des chlorsauren Kalis freie Chlorsäure anzuwenden, wobei die Umsetzung nach folgender Formel erfolgt: $5\text{ClH} + \text{HClO}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$. Dieses Verfahren ist entschieden sehr rationell und überall anwendbar, wo man reine, d. h. arsenfreie Chlorsäure zur Verfügung hat; nur Sorge man dafür, dass die Chlorsäure stets im Ueberschuss vorhanden ist, da das Arsen sonst als Chlorarsen sich teilweise verflüchtigen kann. Man führt die Zerstörung bei

Fig. 51.



Kolben zur Zerstörung organischer Massen.

dieser Modifikation am besten so aus, dass man den Brei erst nur mit Chlorsäure portionsweise unter vorsichtigem Erwärmen versetzt und erst, wenn er schwammig wird, die Salzsäure durch den Trichter zufließen lässt und nun stärker erhitzt. Ist bei einem der beiden Verfahren Antimon oder Zinn in den Massen zu vermuten, so muss man das Ableitungsrohr in eine gekühlte Vorlage einleiten, um etwaige Spuren von entweichendem Antimonchlorid oder Zinnchlorid aufzufangen.

3. **Methode von Villiers**³⁾. Man übergießt die zu zerstörenden Substanzen im obigen Apparate, an dessen Boden einige Stücke Retortenkohle liegen, mit der dreifachen Menge reiner Salzsäure, setzt einige Tropfen einer Manganlösung und kleine Mengen konz. Salpetersäure (durch den Trichter) zu. Es beginnt sofort eine lebhafte Gasentwicklung (CO_2 und N). In dem Masse, wie die Salpetersäure verbraucht wird, ersetzt man sie. Zuletzt erst erhitzt man. J. Schindelmayer⁴⁾ hat die Methode nachgeprüft, empfiehlt sie und verteidigt sie gegen die Angriffe von Kippenberger⁵⁾, der den Manganzusatz zu den ersten beiden Methoden empfiehlt.

Bei allen drei Methoden macht die Zerstörung von Fett und von Cellulose grosse Schwierigkeit. Sobald bei Methode 1 und 2 alles Organische nach Möglichkeit zerstört und das freie Chlor ausgetrieben ist, filtriert man noch heiss das gelbliche Gemisch. Auf dem Filter bleiben Chlorblei (z. T.), schwefelsaures Blei, Chlorthallium, Chlorsilber, Schwefelquecksilber, schwefelsaurer Baryt, Wolframsäure, Kieselsäure, Thonerde (spurensweise) zurück. Ist der Niederschlag noch mit organischen Stoffen verunreinigt, so kann man ihn nochmals zerstören. Ist er nur sehr fetthaltig, so zieht man ihn mit Aether aus, nachdem er mit heissem Wasser gehörig gewaschen ist. Bei diesem Waschen geht noch ein Teil des Chlorbleis in Lösung. Der nicht lösliche Teil des Rückstandes wird später nach den gewöhnlichen Regeln der unorganischen Chemie weiter untersucht. Das vom unlöslichen Niederschlage getrennte, noch heisse Filtrat lässt beim Abkühlen manchmal einen Niederschlag ausfallen. Dieser kann aus weiteren Mengen von Chlorblei, Chlorsilber, Chlorthallium sowie aus Verbindungen des Antimons und Wismuts bestehen. Er wird abfiltriert und mit dem auf dem Filter gebliebenen Rückstand zusammen weiter untersucht, indem man zunächst das Chlorsilber durch Ammoniak,

¹⁾ E. Ludwig, Med. Chemie, zweite Aufl., p. 218.

²⁾ Repert. d. analyt. Chem. Bd. 2, 1882, p. 379.

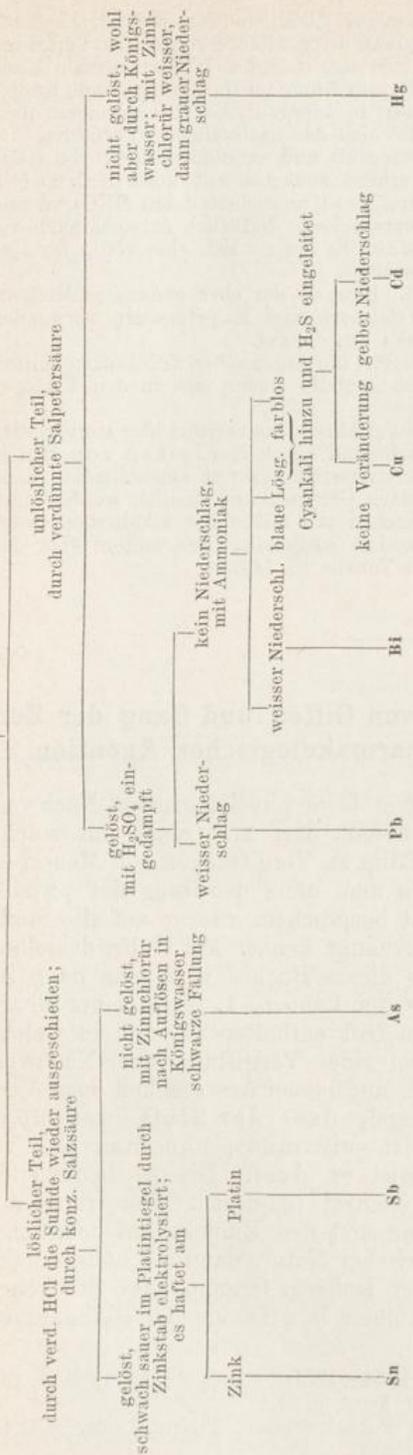
³⁾ Compt. rend. T. 124, 1897, p. 1457; Chem. Cbl. 1897, Bd. 2, p. 397.

⁴⁾ Sitzungsber. d. Naturforscherges. zu Dorpat Bd. 12, 1900, p. 401.

⁵⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1898, p. 683.

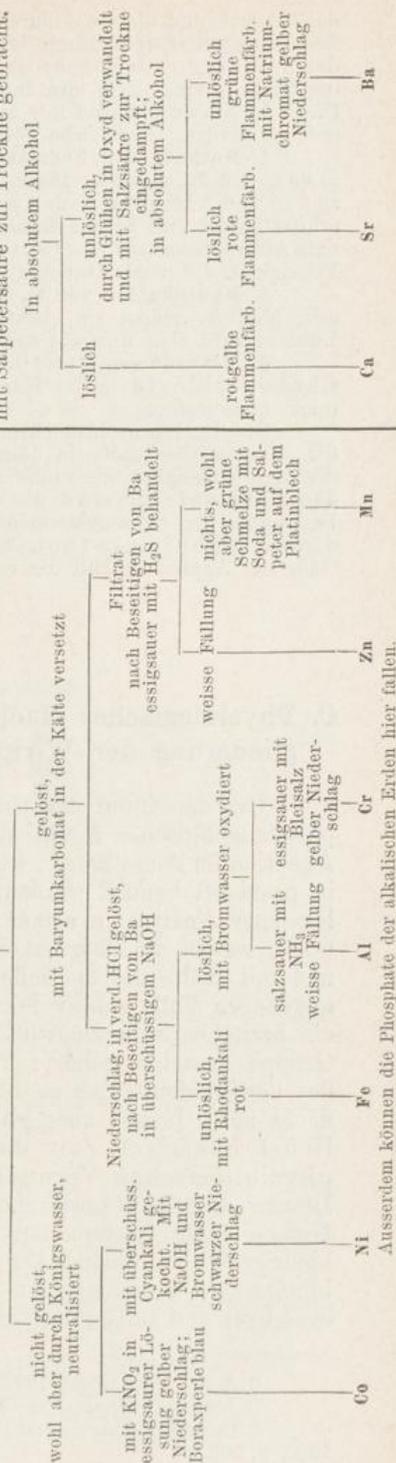
I. Schwefelwasserstoffniederschlag.

Mit Schwefelammonium erwärmt



II. Schwefelammoniumfällung.

Von verdünnter Salzsäure



Ausserdem können die Phosphate der alkalischen Erden hier fallen.

das Baryum- und Bleisulfat durch Schmelzen mit Alkali und das Bleichlorid durch Behandeln mit Salpetersäure löst. Für quantitative Zwecke reicht das Verfahren der Zerstörung mittels Chlor manchmal nicht aus, indem z. B. das normale Eisen des Harns (Damaskin) und das bei Kupfervergiftung im Harn auftretende Kupfer (K. B. Lehmann) davon nur unvollkommen in unorganische Verbindungen übergeführt werden. Für solche Fälle empfiehlt sich das nachstehende Verfahren.

4. **Methode von Neumann**¹⁾, nachgeprüft und empfohlen auch von Röhm und Steinitz. Diese Methode erhitzt zunächst mit konz. Schwefelsäure und setzt dann noch Ammoniumnitrat abwechselnd mit HNO_3 zu und erhitzt weiter, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Natürlich entsteht auch aus dem Ammoniumnitrat freie Salpetersäure. Es ergibt sich eine völlig farblose Flüssigkeit, die nichts Organisches mehr enthält.

5. **Modifikation von G. Meillère**²⁾. Diese ist der eben genannten Methode sehr ähnlich, indem sie ebenfalls Schwefelsäure und Salpetersäure verwendet. Letztere wird aber nur als solche direkt zugesetzt.

6. **Methode von Pagel**³⁾. Diese zerstört die organischen Substanzen mittels Chromylchlorid in der Hitze. As, Sb und Hg finden sich in den Vorlagen (nicht quantitativ).

Gleichgültig nach welchem der sechs Verfahren man zerstört hat; stets werden die unorganischen Stoffe in Lösung gebracht und durch Einleiten von H_2S in die saure Flüssigkeit die Stoffe der Schwefelwasserstoffgruppe abgeschieden, dann durch Schwefelammon die der folgenden Gruppe, und endlich werden nach Beseitigung des Schwefelammons durch Kochen mit Säure die alkalischen Erden durch Ammoniumkarbonat oder -oxalat ausgefällt. Das weitere über den Gang der Analyse enthält die vorstehende Tabelle (S. 147).

C. Physiologischer Nachweis von Giften und Gang der Zergliederung der Wirkung pharmakologischer Agentien.

Um den Gang der Untersuchung beim physiologischen Nachweis pharmakologischer Agentien zu verstehen, darf man nicht nur solche Agentien im Auge haben, welche zufällig zu Vergiftungen von Menschen in praxi oft benutzt werden, sondern man muss den Gang der physiologischen Analyse in seiner Totalität besprechen, wie er auf alle Stoffe passt, welche die Pharmakologie überhaupt kennt. Mit Hilfe desselben und mit Hilfe des speziellen Teiles dieses Buches wird man dann im gegebenen Falle relativ leicht feststellen können, 1. ob in einer Droge ein brauchbarer Arzneistoff oder ein Gift enthalten ist, und in welche Gruppe dasselbe gehört; 2. wie bei einer Vergiftung der Nachweis des bestimmten Giftes zu führen ist, auf dessen Anwesenheit man Verdacht hat. Immer aber gilt die Regel, dass der Stoff erst möglichst chemisch rein dargestellt sein muss, ehe man ihn zu physiologischen Versuchen benutzen darf. Die zu benutzende Lösung desselben muss möglichst neutral reagieren. Der Gang der Untersuchung ist nun der, dass man erst den Einfluss auf möglichst niedrige Wesen pflanzlicher und tierischer Natur, dann auf höhere kaltblütige und deren einzelne möglichst isolierte Organe oder Stückchen derselben und zuletzt auf die Warmblüter in aufsteigender Reihe unter-

¹⁾ Arch. An. u. Phys. 1897, p. 552; Ztschr. analyt. Chem. Bd. 38, 1899, p. 433.

²⁾ Journ. de Pharm. et Chim. 1902, Nr. 3, p. 67.

³⁾ Internat. Kongress zu Paris 1900, Pharm. Sektion. Pharm. Centr.-Halle 41, 1900, p. 502.