

gung von Quecksilber und Alkohol mit Phosphormolybdänsäure gefällt wird. Wie dann die Ptomaine weiter isoliert werden, muss im Originale nachgesehen werden.

## V. Ueber die gewöhnlichen Nachweismittel namentlich für Alkaloide und Glykoside.

Die im Nachstehenden zu besprechenden Reagentien sind in der chemischen Toxikologie ganz unentbehrlich. Ihre Handhabung ist eine so einfache, dass auch der Mediziner sich wohl derselben bedienen kann; er bedenke nur, dass dieselben erst bei rein dargestellten ausgeschüttelten Stoffen sichere Ergebnisse liefern, nicht aber bei schmierigen Extrakten. Der Art nach kann man diese Reagentien in zwei Gruppen teilen, von denen die erste sich zu den soeben beschriebenen Fällungsmethoden eng anschliesst, ja z. T. damit identisch ist. Soweit diese Reagentien für sehr viele Alkaloide oder Glykoside passend sind, werden sie auch als Gruppenreagentien bezeichnet; soweit sie nur für einen einzigen Stoff Geltung haben, heissen sie Spezialreagentien. Es ist selbstverständlich, dass die letzteren mehr in den speziellen Teil des Buches gehören als hierher. Weiter kann man unsere Reagentien in qualitative und quantitative einteilen. Ich werde über die quantitative Bestimmung nach den Fällungsreagentien sprechen.

### 1. Fällungsreagentien.

Ich muss mich aus Raumangel auf folgende zwei Tabellen (S. 136 bis 137) beschränken. Die erste enthält diejenigen Fällungsreagentien, welche gewöhnlich nach Autoren<sup>2)</sup> benannt werden, in alphabetischer Reihenfolge. Freilich könnten einzelne Reagentien unter noch mehr Autoren, als ich genannt habe, aufgeführt werden. Die zweite Tabelle enthält diejenigen Reagentien, welche nicht nach Autoren genannt werden. Für alle diese Reagentien ist wässrige Lösung selbstverständlich.

### 2. Quantitative Bestimmung.

Wie für alle chemischen Substanzen, so kommt auch für Gifte zum Zweck der quantitativen Bestimmung in erster Linie die Wägung der rein dargestellten Substanzen in Betracht. Indessen ist diese Form der Bestimmung der ausserordentlich kleinen Mengen wegen, welche der Chemiker zu bestimmen hat, bei Alkaloiden und andern stark wirkenden Stoffen meist ausgeschlossen. Ein zweiter Weg der Bestimmung der Alkaloide ist der, eine das Gewicht des Giftes bedeutend vermehrende Verbindung herzustellen und diese zu wägen. In dieser Beziehung haben namentlich die Platin-

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Tabelle der nach Autoren benannten Reagentien lieferten Ferd. Jean und G. Mercier, Reagentien für spez. chem. u. pharm. Zwecke, übersetzt von P. Duden. Weimar 1897. Siehe auch bei N. E. Springer l. c. p. 1—49.

Tabelle I.

Nr.	Autor	Zusammensetzung	Gefällte Substanzen	Art des Niederschlages
1	Boedecker	Ferrocyankalium + Essigsäure	Eiweisse, Alkaloide	weiss, bei Alkaloiden manchmal krystallinisch.
2	Bouchardat, Wagner, Fresenius	10 g Jod + 20 g KJ in 500 ccm H <sub>2</sub> O	Alkaloide	rotbraun.
3	Dittmar	Chlorjod + ClH	Alkaloide, besonders solche mit Pyridinkern	gelb.
4	Dragendorff, Frohn, Mangini	Kalium-Wismutjodid	Alkaloide und Eiweiss	rotgelb.
5	Godeffroy	Antimonchlorid	einige Alkaloide	weiss oder gelb.
6	Godeffroy, Laubheimer, Bertrand	Kieselwolframsäure	Alkaloide	weiss.
7	Hager, Esbach	Pikrinsäure + Salpeter- oder Citronensäure	Alkaloide und Eiweiss	gelb.
8	Kippenberger (vergl. Nr. 2)	1,27 g J + 6 g KJ in 100 ccm H <sub>2</sub> O	Alkaloide	rotbraun.
9	Marmé	Kalium-Kadmiumjodid	Alkaloide	weiss bis gelblich.
10	Ferd. Mayer (1863), Planta (1846), Tanret (1893)	Kalium-Quecksilberjodid + verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkaloide, Eiweisse, Albumosen, Leichenbasen	weiss.
11	Scheibler	Phosphor-Wolframsäure + verd. Mineralsäure	Alkaloide, Glykoside	weisslich.
12	Schultze	Phosphor-Antimonsäure + verd. Mineralsäure	Alkaloide	weiss.
13	Sonnenschein, de Vrij	Phosphor-Molybdänsäure + verd. Mineralsäure	Alkaloide, Glykoside	weisslich.
14	Thresh (vergl. Nr. 4)	Kalium-Wismutjodid + Citronensäure	Alkaloide	rotbraun.
15	Udransky und Baumann	Benzoylchlorid + NaOH	Diamine u. mehrwertige Alkohole	weiss.

Tabelle II.

Nr.	Zusammensetzung	Gefällte Substanz	Bedingungen	Art des Niederschlags
1	Kaliumperman- ganat	Alkaloide	verdünnt wässrig	teils krystallin., teils amorphe Niederschläge, teils Färbungen.
2	Kalium- bichromat	Alkaloide	gesättigt wässrig	gelb, zum Teil krystallinisch.
3	Platinchlorid	Alkaloide u. Leichenbasen	gesättigt wässrig, ohne Säureüber- schuss	grau bis gelb, meist krystallin.
4	Goldchlorid	Alkaloide u. Leichenbasen	wässrig, neutral	gelbweiss, häufig sich bald zer- setzend u. dunkel verfärbend.
5	Quecksilber- chlorid	Alkaloide und speziell Ptoma- tine	wässrig, neutral	weiss, meist kry- stallin. werdend.
6	Gerbsäure	Alkaloide und Glykoside	frisch bereitet, gesättigt wässrig	weisslichgelb.
7	Bromwasser	Alkaloide	gesättigt wässrig	bräunlichgelb.
8	Brom-Brom- kalium	Alkaloide	konz. wässrig	gelbliche Nieder- schläge.
9	Ferro-	Alkaloide	konz. wässrig	weisslich, teils amorph, teils krystallin.
10	Ferrid- } cyan- kalium			
11	Bleiacetat	saure Saponin- substanzen	konz. wässrig, neutral	weiss bis gelblich.
12	Bleiessig	neutrale Saponinsubstanzen	konz. wässrig, alkalisch	weiss bis gelblich.
13	Bleiessig + Am- moniak	viele Glykoside und Zuckerarten	konz. wässrig	rein weiss.

chlorid-Doppelsalze der Alkaloide für den Chemiker grosse Bedeutung erlangt. Ein dritter Weg der Bestimmung der Alkaloide ist der, eins der vorhin besprochenen Fällungsmittel so lange zur Lösung des Giftes zuzusetzen als noch eine sichtbare Fällung eintritt. Diese Methode der sogen. Titration der Alkaloide setzt natürlich voraus, dass genau bekannt ist, wie viel vom Gift durch 1 ccm Reagens gefällt wird. Diese Bestimmung ist namentlich für das Ferd. Mayersche Reagens<sup>1)</sup> schon so oft unter allen möglichen Bedingungen ausprobiert

<sup>1)</sup> Assay of Alkaloids, pure and in preparations. Americ. Journ. of Pharm. Vol. 35, 1863, p. 289.

worden, dass man damit jetzt recht gute, quantitative Bestimmungen ausführen kann. Es empfiehlt sich die nach der vorigen Methode erhaltenen Ergebnisse nach dieser zu kontrollieren. Eine vierte Methode der Alkaloidbestimmung nach vorausgehender Ausschüttelung und Wägung geht davon aus, dass jedes Alkaloid im freien Zustand basische Eigenschaften hat, und dass man die Intensität der Alkaleszenz bei Anwesenheit eines Indikators durch Zusatz titrierter sehr verdünnter Säure bequem und sehr genau, direkt oder indirekt, messen kann. O. Linde<sup>1)</sup>, der sich gerade mit dieser Frage eingehend beschäftigt hat, kam dabei zu folgenden Ergebnissen: 1. Die zu titrierende reine Substanz ist in möglichst wenig Flüssigkeit zu lösen; 2. die Titration ist bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen; 3. als Indikator, der durch seinen Farbumschlag den Endpunkt der Titration angiebt, eignet sich am besten ätherische Jodeosinlösung, mit welcher überschichtet wird; 4. vom Indikator ist so wenig als möglich zu verwenden. Nach Kippenberger<sup>2)</sup> sind für verschiedene Alkaloide verschiedene Indikatoren zu verwenden.

### 3. Färbungen erzeugende Reagentien.

Viele der oben genannten Reagentien können auch gleichzeitig noch zu Farbenreaktionen verwandt werden, welche nicht lange vorhalten, aber recht charakteristisch sind. Wer sich über das Zustandekommen von Farbenreaktionen organischer Körper überhaupt näher orientieren will, den verweise ich auf die übersichtliche und mit Citaten versehene Schrift von Emil Nickel<sup>3)</sup>. Die toxikologisch wichtigen sind auch bei Dragendorff<sup>4)</sup> ausführlich abgehandelt. Ich muss mich mit einigen Andeutungen begnügen. Von besonderem Interesse sind die Farbenreaktionen für die Erkennung einzelner, in ihren sonstigen Eigenschaften sich nur wenig unterscheidender Alkaloide. Freilich darf nicht verschwiegen werden, dass auch einzelne Ptomaine Farbenreaktionen geben, welche denen der echten Pflanzenalkaloide sehr ähnlich sind. Schwerwiegende Irrtümer sind dadurch schon zu stande gekommen. Man kann die Farbenreaktionen in zwei Klassen teilen. Die eine Klasse wird von mehreren oder sogar von vielen Alkaloiden gegeben und hat daher nur die Bedeutung von Gruppenreagentien. Die andere Klasse umfasst diejenigen Farbenreagentien, welche nur für eine einzige oder höchstens noch für einige ihr chemisch verwandte Substanzen Ausschlag geben. Diese haben eine besonders hohe Bedeutung, da durch sie ja das Gift ohne weiteres identifiziert werden kann. Man nennt sie Spezialreagentien. Naturgemäss gehören diese in den speziellen Teil dieses Buches, während ich hier einige Vertreter der ersten Klasse ein für allemal abhandeln will.

Zum Verständnis der nachstehenden Tabelle sei bemerkt, dass wie bei den Fällungsreagentien so auch bei den Färbungsreagentien einige nach Autoren benannt zu werden pflegen. Ich erkläre zunächst

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharmacie Bd. 238, 1900, p. 134.

<sup>2)</sup> Ztschr. analyt. Ch. Bd. 39, 1900, p. 201.

<sup>3)</sup> Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen. Zweite Aufl. Berlin 1890.

<sup>4)</sup> Siehe in dem S. 12 citierten Werke p. 159—161.

Laufende Nr.	Name der Substanz	V e r h a l t e n z u				
		Konz. Schwefelsäure	Erdmannschem Reagens	Frödeschem Reagens	Mandelschem Reagens	Marquisschem Reagens
1	Berberin	olivgrün, dann gelb	olivgrün, dann braun	braungrün, dann violett	grün, dann blau	0
2	Brucein	blassrosa	orangerot	rot, dann gelb	rot, orange gelb	0
3	Cephaelin	gelblich	gelblich	blau, dann tiefgrün	gelblich	gelb
4	Codein	farblos, erwärmt aber violettblau	gelbbraun, dann schmutzig grün	schmutzig grün, dann kömigsblau	grün, dann blau	violett, dann blauviolett
5	Colchicin	intensiv gelb	gelb	gelb, gelbgrün	blaugrün, grün, braun	0
6	Colocynthin	gelb, dann hochrot	?	kirschrot	blutrot, dann blauviolett	?
7	Curarin	schön rot	violett	violett	violett	rot
8	Delphinin	hellbraun	bräunlich	rotbraun	rotbraun bis braun	0
9	Emetin	0	0	grüngelb, grün, hellblau	gelblich	0
10	Morphin	bläulichrot beim Erwärmen	gelb, braunrot, dann braun	erst violett, dann grün, blaugrün und gelb	rotviolett, dann blauviolett	purpurrot, violett, bläulich, grünlichblau, braun
11	Narcein	braun, nach 24 Stunden blutrot	rot, beim Erwärmen kirschrot	braunrot	violett, dann orange	gelb, dann orangerot
12	Narkotin	gelb, dann himbeerfarbig	grünbraun, dann vom Rande her violett	grün, dann braungrün, gelb, endlich rot	zinnberrot, dann karminrot	violett, dann gelbgrün
13	Papaverin	violettblau	violett, dann blaugrün	blauviolett, kirschrot	blaugrün, dann blau	violett, dann bordeaux
14	Sabadillin	kirschrot	?	rotviolett	0	braun, dann braunviolett
15	Solanin	rotgelb	rotgelb, schmutzig rot	gelbrot, rotbraun, gelb	orange, rot, violett	orange, am Rande rosa
16	Strychnin	0	0	0	violettblau, zuletzt zinnberrot	0
17	Thebain	blutrot, dann gelbrot	blutrot, später gelbrot	erst rot, dann orange	rot bis orange	gelb, braun, blutrot
18	Veratrin	orange, dann blutrot	orange, allmählich blutrot	guttig gelb, dann kirschrot	gelb, orange, blutrot, endlich carmoisin	goldgelb bis orange, dann dunkelbraun

diese Namen. Als Erdmanns Reagens bezeichnet man ein Gemisch von 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure mit 20 g reiner konz. Schwefelsäure. Fröhdes Reagens ist konz. Schwefelsäure, welche pro Kubikcentimeter 10 mg molybdänsaures Natrium oder Ammonium enthält und stets unter gelindem Erwärmen frisch zu bereiten ist. Mandelins Reagens enthält auf 20 g Schwefelsäure (vom Gewicht 1,84) 0,1 g vanadinsaures Ammon. Auch dieses Reagens hält sich nicht lange wirksam. Mandelin war Assistent des pharmazeutischen Institutes zu Dorpat. Das aus meinem Institute in Dorpat stammende Reagens von Marquis enthält pro Kubikcentimeter konz. Schwefelsäure je einen Tropfen 36%iges Formaldehyd. Es ist ebenfalls am besten stets frisch herzustellen. Von den Alkaloiden, welche mit keinem Reagens unserer Tabelle eine Farbenreaktion geben, nenne ich Akonitin, Atropin, Chinin, Cinchonin, Kokain, Koffein, Koniin, Nikotin und Theobromin. Das in der Tabelle nicht erwähnte, aber neuerdings viel genannte Carosche Reagens ist eine Lösung von Persulfaten in konz. Schwefelsäure und wirkt im wesentlichen wie ein Gemisch von  $H_2SO_4$  mit  $H_2O_2$  und bringt durch Oxydation Färbungen hervor; so färbt es z. B. Brucin orangerot und Thebain blutrot. Zum Schluss sei auch noch die Reaktion von Vitali<sup>1)</sup> erwähnt, welche gleichzeitig eine Farben- und Geruchsreaktion ist. Sie besteht darin, dass man das betreffende Alkaloid mit rauchender Salpetersäure eindampft und den Rückstand mit alkoholischer Kalilauge aufnimmt. Atropin wird dabei blauviolett und riecht nach Karbylamin. Derselbe Geruch tritt auch bei Morphin, Kodein, Dionin, Heroin, Peronin, Thebain, Narcein und Narkotin auf, während die Färbung dabei braun wird. Bei Kokain tritt ein Doppelgeruch nach Karbylamin und nach Benzoesäure auf, während die Farbe gleichzeitig grün werden soll. Ich komme auf die Geruchsreaktionen unten (S. 144) nochmals zu sprechen.

Ein als Gruppenreagens ebenfalls brauchbares recht bequemes Mittel ist wässriges sehr verdünntes Eisenchlorid in möglichst neutraler Lösung:

Färbungen mit wässrigem Eisenchlorid.

rot	rotbraun	violett	blau	grün
Cytisin	Antipyrin	Salicylate	Morphin	Thallin
Hypoquebrachin	Tolpyrin	Kairin	Phenol (blauviolett)	Laudanin
Pyrogallol	Mekonsäure	Apomorphin	Pyramidon (blauviolett)	Colchicin
Acetessigsäure	Rhodanide	Phloridzin	Guajakol (blaugrün)	Brenzkatechin
Acetessigester (etwas bräunlich)	Neutrale Acetate	Resorcin		Hydrochinon

<sup>1)</sup> Kunz-Krause, Verhdl. d. Vers. Deutscher Nat.-Forsch. 1898, Bd. 2, p. 111. — J. Kondakow, Pharm. Centr. Halle 1898; p. 846. — N. Edm. Springer, Der Alkaloidnachweis (Breslau 1902) p. 46, Tabelle 3.

Konz. Schwefelsäure, welche eine Spur Eisenchlorid enthält, wird als Lafons oder Kellers Reagens bezeichnet. Es färbt Morphin, Kodein, Dionin, Heroin tiefblau; Apomorphin und Kornutin werden davon violett; Thebain, Narcein und Laudanin werden rot.

Im Anschluss an die Farbenreaktionen sei noch der **Fluoreszenzreaktionen** Erwähnung gethan. Von Stoffen, deren Lösungen an sich, also ohne besondere Manipulationen fluoreszieren (meist blau) und sich dadurch kenntlich machen, nenne ich das schwefelsaure, essigsäure und weinsaure Chinin, sowie die Salze des Hydrastinins und die der Mutterkornalkaloide (in alkoholischer Lösung), endlich auch das chrysatropasäure Ammonium. Die Chrysatropasäure findet sich in *Atropa Belladonna* sowie in *Scopolia japonica* und *atropoides*. Sie kann bei Vergiftungen durch diese Pflanzen für die Identifizierung der in der Leiche gefundenen Pflanzenreste sehr wohl mit verwendet werden. Sie hiess früher Schillersubstanz der *Belladonna*. Sie ist der Methyläther des Aesculetins. Das Aesculetin (Dioxyumarol) ist die Schillersubstanz der Rosskastanienrinde und der Gelsemiumrinde. Eine weitere Schillersubstanz ist in den Harzen vieler Umbelliferen theils spurweise präformiert, theils bildet sie sich reichlich bei trockener Erhitzung. Man nennt sie Umbelliferon; ihrer Struktur nach ist sie Oxycumarin. Das Harz von *Daphne Mezereum* liefert das dem Aesculetin isomere Daphnetin. Ueber die fluorophore Gruppe sei auf Kunz-Krause<sup>1)</sup> verwiesen. Dunstet man Salze des Physostigmins unter Ammoniakzusatz zur Trockne ein und löst den Rückstand in angesäuertem Alkohol, so bekommt man intensive, prachtvoll rote Fluoreszenz. Schmilzt man Santonin mit Cyankalium und löst die Schmelze in Kalilauge, so bekommt man schön grüne Fluoreszenz.

#### 4. Spektroskopische Nachweismethode.

Für die mit den Grundlagen dieser Methode nicht vertrauten Leser sei auf ein orientierendes Werk von G. und K. Krüss<sup>2)</sup> verwiesen. Zum Giftnachweis kommen sowohl die Emissionsspektren als die Absorptionsspektren in Betracht. Erstere haben für die unorganischen Stoffe (Thallium, Baryum, Cäsium), letztere für einige Gruppen der organischen Bedeutung. Die Absorptionsbänder liegen theils im sichtbaren, theils im für unser Auge unsichtbaren Teile des Spektrums. Beide Gruppen der Bänder können durch die Photographie objektiv wiedergegeben werden. Die im sichtbaren Teile liegenden kann man auch graphisch in Schemata einzeichnen. So entstanden die in Fig. 49 und 50 wiedergegebenen schematischen Darstellungen der Absorptionsspektren der wichtigsten Farbenreaktionen<sup>3)</sup>. Ueber die Absorptionsbänder des Blutfarbstoffes und seiner Derivate im sichtbaren Teile des Spektrums sei auf Fig. 17, 18, 23, 34 und 36 verwiesen; über die im unsichtbaren Teile habe ich anderweitig<sup>4)</sup> Mitteilung gemacht. Nach W. N. Hartley<sup>5)</sup> hat der ultraviolette Teil auch für den Alkaloidnachweis Bedeutung.

<sup>1)</sup> Arch. der Pharmacie Bd. 236, 1898, p. 542; Chem. Ber. Bd. 31, p. 1189.

<sup>2)</sup> Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse. Hamburg 1891. Mit 6 Tafeln u. 34 Figuren. Siehe ferner Ber. d. pharm. Ges. 1900, Nr. 7, p. 234; Chem. Cbl. 1901, Bd. 2, p. 557; Ztschr. analyt. Chem. Bd. 39, 1900, p. 409 u. 473.

<sup>3)</sup> Osk. Brasche, Ueber Verwendung der Spektroskopie zur Unterscheidung der Farbenreaktionen der Gifte im Interesse der forensischen Chemie. Dissert. Dorpat 1891.

<sup>4)</sup> Pfügers Arch. Bd. 82, 1900, p. 626.

<sup>5)</sup> Philosoph. Transact. vol. 176, 1885, part 2, p. 471, mit 4 Tafeln.

Fig. 49.

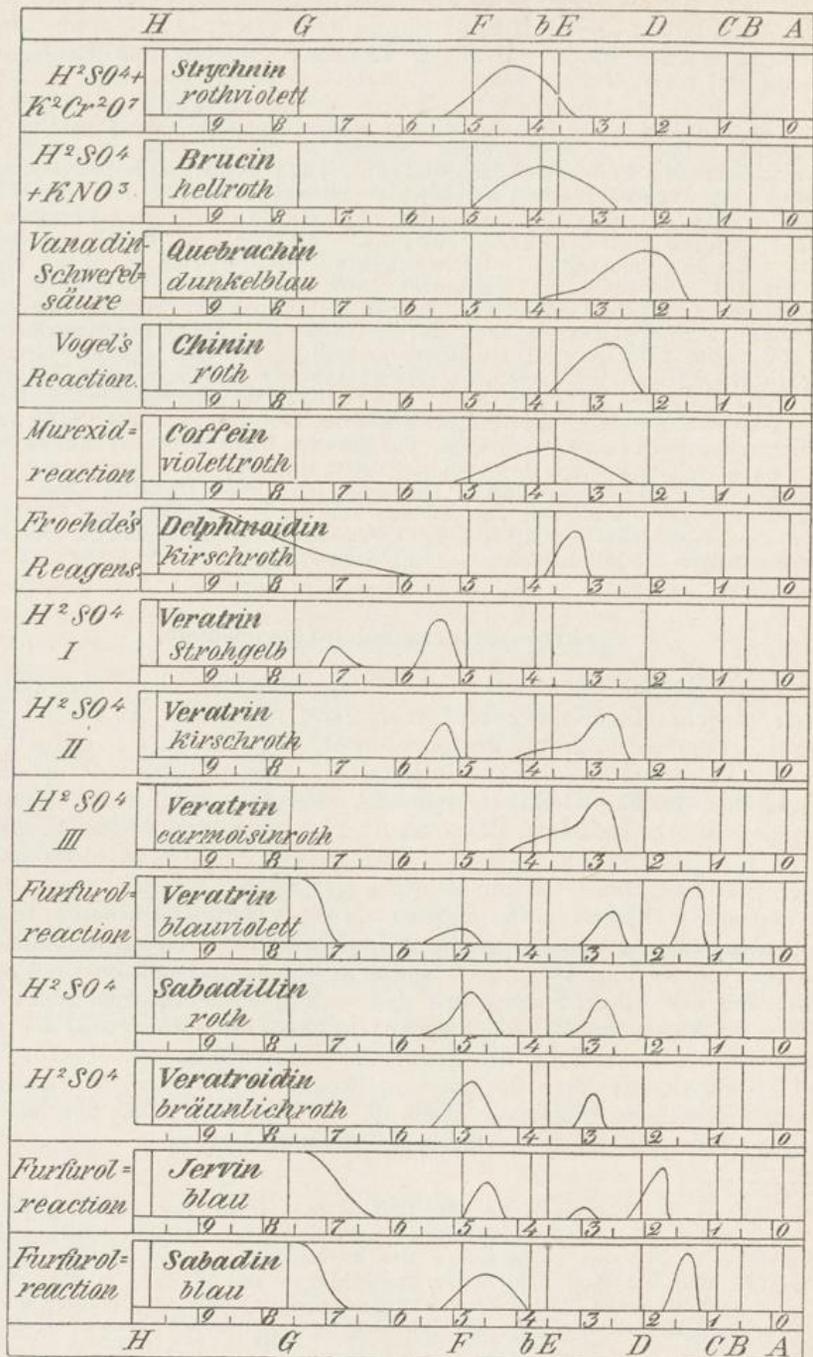
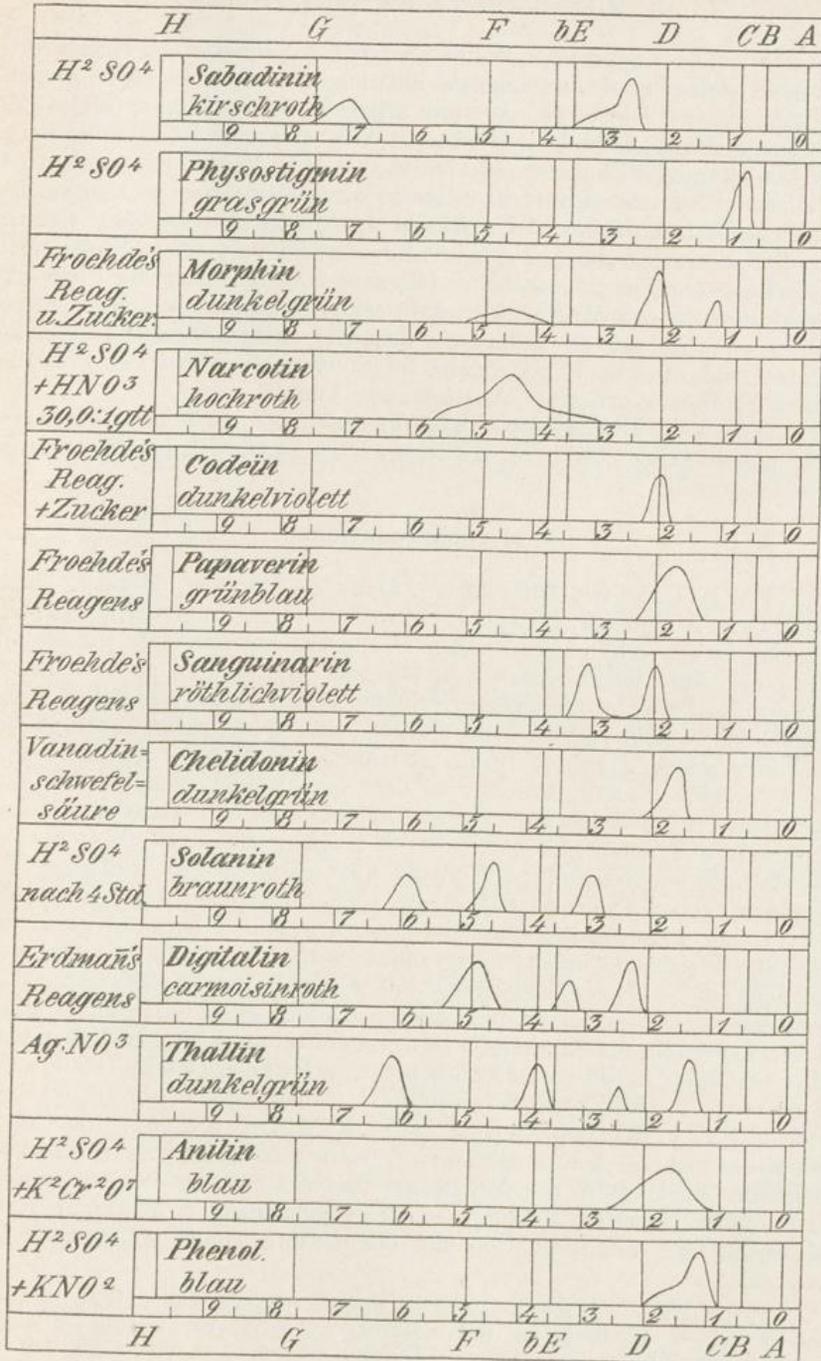


Fig. 50.



### 5. Mikroskopische Nachweismethode.

In früher ungeahnter Weise hat sich diese Seite des Nachweises in den letzten zwei Jahrzehnten entwickelt. Sie teilt sich in zwei Untergruppen. Die erste, von mir schon S. 63 erwähnte, bildet die Prüfung morphotischer Bestandteile giftiger Pflanzen, d. h. die toxikologische Pharmakognosie. Sie ist jetzt bereits im stande viele Pflanzen selbst aus pulverfeinen Resten zu identifizieren und weist eine stattliche Litteratur mit vielen Abbildungen auf. Sie bemüht sich in den Pflanzenresten durch Farbenreaktionen die wirksamen Stoffe noch besonders kenntlich zu machen. Oft sind freilich schon die Strukturverhältnisse so charakteristisch, dass schon dadurch die Diagnose gesichert ist. Es ist zu bedauern, dass im medizinischen Unterricht Deutschlands dies Fach noch ganz fehlt, während es bei den Pharmazeuten zu immer grösserer Anerkennung kommt.

Die zweite Untergruppe bildet die sogen. reine Mikrochemie, welche namentlich durch H. Behrens<sup>1)</sup> in vorzüglichster Weise ausgebildet worden ist.

### 6. Geruchsreaktionen.

Einige Gifte wie Blausäure, Aldehyde, Alkohole, Nikotin, ätherische Oele, Ammoniak, Phosphor, Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Aceton riechen schon ohne Zuthun so charakteristisch, dass wir sie mit Hilfe der Nase leicht nachweisen können. Bei einigen anderen lassen sich wenigstens charakteristisch riechende Verbindungen herstellen. Von Alkaloiden, welche an sich nicht riechen, aber Geruchsreaktionen geben, sind eine ganze Anzahl, welche gleichzeitig Färbungen geben, schon oben (S. 140) genannt worden, so dass ich sie hier nicht wieder aufzuzählen brauche; ich bemerke nur noch, dass der Geruch, welchen Kokain und seine Salze, mit 1—2 Tropfen Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit alkoholischer Kalilauge befeuchtet, geben, von de Silva als pfefferminzartig, von Campbell Stark als zitronellartig bezeichnet worden ist. Physostigmin in gleicher Weise behandelt, fängt auch nach Carbylamin (Isonitrit) zu riechen an. — Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung gehen Gemische aus Chloroform und primären Aminbasen in Carbylamine über. Diese äusserst charakteristische Umwandlung, welche zur Erkennung aller primären Aminbasen dient, nennt man Hofmann'sche Isonitritreaktion. — Mit konz. Schwefelsäure erhitzt und mit doppelchromsaurem Kali in Substanz versetzt, giebt das Atropin einen spiräaartigen Blumengeruch. — Giebt man zu einer kleinen Menge Sparteinsulfat ungefähr ein Drittel des Gewichtes Chromsäure und erhitzt nun in einer Porzellanschale gelinde, so färbt sich nach S. Marque<sup>2)</sup> die Masse infolge von Reduktion der Chromsäure sofort grün, zugleich

<sup>1)</sup> Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Zweite Aufl. Hamburg 1900, mit 92 Fig. — Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organ. Verbindungen. Erster Teil 1895 mit 49 Fig.; zweiter 1896 mit 18 Fig.; dritter 1896 mit 77 Fig.; vierter 1897 mit 94 Fig. — Mikrochem. Technik. Hamburg 1900.

<sup>2)</sup> Répert. Pharmac. 51, 1895, p. 217.

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**<sup>1)</sup>, 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 CO<sub>2</sub>-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-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Bd. 49, 1844, p. 308.