

Der chemische Giftnachweis

von

Prof. Dr. med. C. Ipson

Innsbruck

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Lehrbuch der Mikrochemie.

Von

Friedrich Emich,

o. Professor der Chemie an der techn. Hochschule Graz.

Mit 30 Textabbildungen.

———— Preis Mk. 6.65, geb. Mk. 7.85. ————

Aus Besprechungen:

Die Herausgabe des Emichschen Lehrbuches ist sehr willkommen zu heissen. Gerade weil die Mikrochemie noch im Anfang ihrer Entwicklung begriffen ist und zunächst noch viele Mitarbeiter an sich zu ziehen hat, ist ein Lehrbuch wie das Emichsche nicht warm genug zu empfehlen. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei hier mitgeteilt, dass Emich sein Lehrbuch sehr breit und allgemein gehalten hat, und nicht nur seine eigenen, sondern alle Arbeiten, die die heutige Literatur aufweist, berücksichtigt hat. In dieser Hinsicht unterscheidet es sich sehr vorteilhaft von der Behrens'schen Anleitung. Die knappe, gedrängte Form des Emichschen Lehrbuches ist besonders da vorzüglich brauchbar, wo den mikrochemischen Praktikanten Anleitung bei der Arbeit gegeben wird, und wird durch seine Fülle von Literaturangaben jedem von Nutzen sein, der sich mit der Mikrochemie näher beschäftigen will.

Schoorl i. d. Chemiker-Zeitung.

Deskriptive Biochemie

mit besonderer Berücksichtigung der
chemischen Arbeitsmethoden.

Von

Prof. Dr. Sigmund Fränkel, Wien.

Mit einer Spektraltafel. — Preis Mk. 17.—, geb. Mk. 18.60.

.... — Es ist ein besonderes Verdienst S. Fränkels, aus der fast unübersehbaren Literatur im vorliegenden Werk nach kritischer Sichtung das Wertvolle in übersichtlicher und vollständiger Form zu bringen; da das inhaltreiche Buch unter vielem anderen in besonderen Kapiteln auf die Bedürfnisse des Arztes (Chemie der Organe, Sekrete und Exkrete) Rücksicht nimmt und durch sorgfältige Register die Benutzung erleichtert ist, dürfte das Buch für jeden Biochemiker unentbehrlich sein.

Deutsche med. Wochenschrift.

Dynamische Biochemie.

Chemie der Lebensvorgänge.

Von

Prof. Dr. Sigmund Fränkel, Wien.

Preis Mk. 18.60, gebunden Mk. 20.20.

Der chemische Giftnachweis

Von

Prof. Dr. med. C. Ipsen
Innsbruck

Mit 22 Abbildungen im Text

Sonderabdruck aus
„Gerichtsärztliche und polizeiärztliche Technik“
Herausgegeben von Prof. Dr. Lochte in Göttingen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1914

Nachdruck verboten.
Übersetzungen in fremde Sprachen, auch ins
Russische und Ungarische, vorbehalten.
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1914
Ursprünglich erschienen bei J. F. Bergmann 1914
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1914

ISBN 978-3-662-34161-2 ISBN 978-3-662-34431-6 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-34431-6

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung und allgemeine Bemerkungen über die Resorption und das Schicksal der Gifte im Körper	5—15
Aufgaben und Ziele	5
Aufnahme der Gifte in den Körper	7
Verteilung der Giftstoffe im Körper	7
Ausscheidung der Gifte aus dem Körper	8
Entgiftungsvorgänge im Körper	9
Einfluß der Fäulnis auf den Giftnachweis	11
Nachweis der Gifte in den Knochen	13
Wahl und Aufbewahrung der Eingeweide für die chemische Untersuchung Gerätschaften und Chemikalien	13 14
I. Untersuchung der durch Dialyse nachweisbaren Gifte	15—17
Mineralsäuren	15
Bestimmung der freien Säure	15
Salpetersäure	16
Salzsäure	17
Schwefelsäure	17
Laugen	17
Kalilauge	17
Natronlauge	17
II. Untersuchung der durch Destillation nachweisbaren Gifte	17—33
Phosphor	18
Blausäure und Cyankalium	24
Azeton	28
Äther	28
Alkohol	28
Ameisensäure	29
Ammoniak	29
Amylnitrit	30
Anilin	30
Benzin	30
Benzoesäure	30
Brom	30
Chlor	30
Chloralhydrat	30
Chloroform	30
Essigsäure	31
Jodoform	31
Kampfer und Kampferarten	31
Karbolsäure	31
Lysol	31
Nitrobenzol	31
Nitroglyzerin	32
Öle, ätherische	32
Oxalsäure	32
Petroläther	33
Salizylsäure	33
Salzsäure	33
Schwefelkohlenstoff	33
Schwefelwasserstoff	33
Thymol	33
III. Untersuchung der Pflanzenalkaloide	34—52
Methode nach Stas-Otto	34
Methode nach Dragendorff	34

	Seite
Methode nach Kippenberger	35
Methode nach Hilger	35
Eigene Methode	35
Allgemeine Alkaloid-Reaktionen	49
Einzel-Reaktionen	49
Aconitin	49
Apomorphin	49
Atropin	50
Belladonnin	50
Brucin	50
Chinin	50
Daturin	50
Emetin	50
Ergotin	50
Homatropin	50
Hyoszyamin	50
Kodein	50
Kokain	51
Kolchizin	51
Konin	51
Kurarin	51
Morphin	51
Narkotin	51
Narzein	51
Nikotin	51
Papaverin	51
Physostigmin	51
Pilocarpin	51
Skopolamin	51
Sparte	51
Strychnin	51
Thebain	51
Veratrin	51
Amygdalin	52
Digitalin	52
Saponin	52
Aloin	52
Kantharidin	52
Pikrotoxin	52
Strophanthin	52
IV. Untersuchung der Metallgifte	53—73
Zerstörung der organischen Substanzen (nach Fresenius — v. Babo)	53
Fällung der Sulfide durch Schwefelwasserstoff	55
Lösung in warmem Schwefelammonium	56
Meyersche Schmelze	57
Arsen	58
Antimon und Zinn	65
Quecksilber, Blei und Kupfer	67
Quecksilber	67
Blei	68
Kupfer	69
Eisen	69
Kadmium	70
Wismut	70
Chrom und Zink	70
Zink	70
Chrom	71
Barium, Blei und Silber	71
Barium	71
Blei	72
Silber	72
Schlußbemerkungen	73
Literatur-Ausweis	73
Sachregister	77

Einleitung.

Die folgende Darstellung der Methoden des chemischen Giftnachweises wird sich angesichts des vorgezeichneten engen Rahmens darauf beschränken, die Ermittlung der wichtigeren d. i. bekannteren Gifte zu erörtern. Für eine erschöpfende Vertiefung in den Gegenstand muß auf die ausführlicheren Handbücher der Giftlehre und auf die Kompendien über die Auffindung und Erkennung von Giften verwiesen werden. Es soll daher in möglichst gedrängter Kürze eine übersichtliche Anleitung zur Ausführung der chemischen Untersuchungsmethoden zum Zwecke der Identifizierung der Gifte beim gerichtlichen Ermittlungsverfahren geliefert werden. Dabei wird mit tunlichster Ausschaltung der komplizierteren analytischen Untersuchungen vor allem auf die Besprechung der einfacheren Methoden des chemischen Giftnachweises Bedacht genommen und unter Darlegung der allgemeinen Grundzüge der Methodik das Hauptgewicht auf die eingehende Schilderung eines einzelnen bewährten Untersuchungsganges gelegt werden. Es will daher die folgende Einführung in die Methoden des chemischen Giftnachweises keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Die vorliegende Arbeit verfolgt lediglich das Ziel, die Grundlinien des chemischen Ermittlungsverfahrens in seinen Hauptzügen möglichst eindeutig zu kennzeichnen.

Aus reinen Zweckmäßigkeitsrücksichten sollen die Methoden in der aufgeführten Reihenfolge behandelt werden, und zwar hinsichtlich

- I. der durch Dialyse gewinnbaren Giftstoffe,
- II. der sog. flüchtigen, d. i. streng genommen jener Gifte, welche durch Destillation aus organischen Gemengen abgeschieden werden können,
- III. der Pflanzengifte (Alkaloide) und endlich
- IV. der anorganischen oder Metallgifte.

Das Ergebnis jeder chemischen Untersuchung ist in erster Linie von dem Geschick, der Fertigkeit und der Schulung des betreffenden Experten in einschlägigen Untersuchungen abhängig. So wie bei aller praktischen Betätigung der Erfolg in einer ständigen Übung der hierzu berufenen Kräfte gelegen ist, so fordert das chemische Arbeiten, diese besondere Art feinsten Handfertigkeit, eine dauernde Beschäftigung mit dem Gegenstande. Auch der gründlich vor-

gebildete und sachkundige Chemiker, der nicht fortgesetzt in der Methodik des chemischen Giftnachweises arbeitet, kann gelegentlich auf erhebliche Schwierigkeiten bei der Ermittlung von Giften aus Organgemengen stoßen und dabei selbst Mißerfolge peinlicher Art haben. Die Mahnung Dragendorffs in seinen „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“, daß „das Gelingen des Strychninnachweises von großer und beständiger Übung des Chemikers abhängig“ sei, möchte ich daher in sinngemäßer Übertragung auf sämtliche Untersuchungen sowohl organischer als auch anorganischer Gifte anwenden. Ein sicherer Erfolg des chemischen Giftnachweises ist nur bei dauernder Übung des Analytikers zu erwarten!

Die Schwierigkeiten, welche einem befriedigenden Ergebnis der Untersuchung häufig entgegenstehen, liegen in der besonderen Art der Darstellung der Gifte aus einem großen Beiwerk von organischen Gemengen. Oft ist es notwendig, Bruchteile eines Milligrammes aus einem bedeutenden Vielfachen eines Organbreies mit Sicherheit zu erkennen und zu identifizieren. Diese Aufgabe erfordert denn auch ein ganz eigenartiges Arbeiten.

Die Methoden des chemischen Giftnachweises sind für die anorganischen Gifte durch eine Reihe namhafter Forscher, wie z. B. Fresenius, Babo, Liebig, Beckurts, Marsh, Otto, Neubauer, Dusart, Blondlot, Berzelius, Siebold, Wöhler u. a. schon seit längerer Zeit sorgfältig ausgestaltet worden. Aber auch das Verfahren für die organischen (Pflanzen-) Gifte wurde von Dragendorff, Stas und Otto, Selmi, Schmiedeberg, Ludwig, Hilger, Kippenberger, Kratter u. a. bis zu einer Feinheit ausgebildet, daß selbst höchsten Ansprüchen Genüge geleistet werden kann. Eine Verkenntung von Giften bei der Untersuchung von Organgemengen dürfte daher gegenwärtig dem sachkundigen Arbeiter bei einiger Aufmerksamkeit kaum unterlaufen.

Erhebliche Störungen und Schwierigkeiten können bei chemischen Untersuchungen auch erwachsen, wenn zu große Quantitäten organischer Massen zur Verarbeitung gelangen. Man soll daher in der Regel mit einer abgewogenen Menge von 50, 100 oder höchstens 150 g der organischen Substanz sich sowohl für die Ermittlung der Metallgifte als auch der flüchtigen Giftstoffe und besonders der Pflanzenalkaloide zufrieden geben¹⁾. Die bezeichnete Quantität der organischen Substanz kann in dem genannten Ausmaße viel eher bewältigt werden, als wenn z. B. das Organgemenge kiloweise und in noch größeren Quantitäten zur Zerstörung bzw. zur Auslaugung gelangt. Die Reinigung verhältnismäßig so großer Mengen organischen Beiwerkes wird nahezu zur Unmöglichkeit; man läuft Gefahr hierbei die mitunter verschwindend kleinen Giftmengen unter der Hand durch die notwendigen Reinigungsmaßnahmen nahezu ganz zu verlieren. Ich verwende daher fast ausnahmslos nie mehr als 50 oder 100 g; Mißerfolge habe ich bei dieser Art der Beschränkung, soweit sich dies durch den weiteren Verlauf der gerichtlichen Feststellungen sichern ließ, noch nicht gehabt. Ferner ist zu betonen, daß während des ganzen Verlaufes der Untersuchung in der jeweiligen Verwendung der Reagenzien, und dies besonders bei dem Nachweis der Metallgifte, ein vernunftgemäßes Maßhalten nur von Nutzen ist. Ein Zuviel kann hier viel eher von Schaden sein wie ein Zuwenig; das letztere wird öfters im weiteren Fortgang der Untersuchung bemerkbar und ist daher leicht zu beheben. Wie auf anderen Gebieten zeigt sich somit auch in dem chemischen Ermittlungsverfahren nicht selten in der Beschränkung erst der Meister.

¹⁾ Der übrig bleibende Rest, nicht unter ein Drittel des vorhandenen Materiales, wird für notwendige Nachprüfungen zur Seite gestellt.

Bevor die einzelnen Untersuchungsmethoden zur Erörterung und Darstellung gelangen, erscheint es im Interesse des Verständnisses des oft wechselvollen Ausgangs der Analysen wünschenswert, über die Aufnahme der Gifte in den Körper, die Verteilung derselben in den Geweben, über ihr Schicksal in dem Organismus und die Ausscheidung aus demselben einige erläuternde Bemerkungen vorzuschicken. Vielen Mißerfolgen der Untersuchung kann durch eine genaue Beachtung der genannten Verhältnisse gesteuert werden. Auch werden manche Zeitverluste durch eine eingehende Kenntnis der Frage nach dem Verbleib der Gifte im Körper zu vermeiden sein.

Die Gifte werden im allgemeinen je nach ihrem Aggregatzustande, nach der Löslichkeit und Flüchtigkeit der Moleküle, hauptsächlich von den Verdauungswegen (z. B. Säuren und Alkalien, Alkohol, Chloroform, Antimon, Arsen, Blei, Phosphor, Quecksilber, Pflanzenalkaloide, ätherische Öle u. a.) oder durch die Lungen (wie z. B. Kohlenoxyd und Leuchtgas, Äther, Chloroform, Alkohol, Arsen- und Phosphorwasserstoff, nitrose Gase u. a.) in den Körper aufgenommen. Auch durch die Haut (z. B. Arsen, Blei, Quecksilber u. a.), subkutan (wie z. B. Arsen, Quecksilber, Pflanzenalkaloide u. a.), von den Schleimhäuten des Mundes (Arsen, Kupfer, Quecksilber u. a.), des Bindehautsackes (z. B. Atropin, Physostigmin u. a.), des Mastdarmes, des Afters, der Geschlechts- und Harnwege (z. B. Phenol, Lysol, Arsen, Quecksilber, Pflanzenalkaloide u. a.) werden die Gifte aufgenommen und in den Körper getragen. Es sind somit sämtliche Stellen der Haut, die sichtbaren, von außen leicht zugänglichen Schleimhäute und die inneren Schleimhautwege geeignete Aufnahmestellen für die Gifte. Dieselben müssen daher von Fall zu Fall eine besondere Aufmerksamkeit erfahren. Mit Rücksicht darauf, daß an dem Orte der ursprünglichen Einwirkung eines Giftstoffes naturgemäß eine stärkere Anhäufung von den rückständigen Schädlichkeiten zu gewärtigen sein wird, verdienen die Aufnahmestellen des Giftes eine eingehende Beachtung. Eine genaue anatomische Untersuchung und sachkundige Besichtigung derselben sind daher auch für den Chemiker von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Oft ist die Einrichtung des Untersuchungsganges von diesem Augenscheine abhängig.

Die Verteilung der Gifte in dem Körper nach ihrem Eintritt durch die Haut oder durch die Schleimhäute erfolgt mit dem Säftestrom und zwar vorwiegend auf dem Wege der Blutbahn. Besonders in Fällen von raschem Verlaufe der Vergiftung wird das Blut in erster Linie als Giftträger anzusehen sein, wie dies von Kratter, Ipsen u. a. für Strychnin und Atropin festgestellt wurde. Bei einem 21jährigen Mädchen, welches einer akuten Strychninvergiftung erlag, enthielt nach Ipsen das Blut in 100 g Flüssigkeit = 1,4 mg Strychnin. Der Gehalt der von Dragendorff und Masing als Giftreservoir angesprochenen Leber hingegen betrug pro 100 g Organ nur 0,7 mg Strychnin. Die Nieren bargen pro 100 g = 1,4 mg Strychnin und das mit dem Harn durchtränkte offenbar während der Strychninwirkung benetzte Hemd gestattete den qualitativen Strychninnachweis mit absoluter Sicherheit. Außer dem Blut sind also ganz besonders die Nieren als vornehmliche Ausscheidungswege des Giftes anzusehen; sie kommen gleich wie die Leber und die übrigen blutführenden Eingeweide, als Lungen, Herz und Milz für den Giftnachweis besonders in Betracht (Ipsen). Auch die Magendarmwand und der Kot, mit, welchem ein nicht unerheblicher Teil des Giftes zur Ausscheidung gelangt, die Galle, die Haut, der Speichel, der Scheidenschleim enthalten oft nicht unerhebliche Giftmengen. Hierbei soll besonders vermerkt werden, daß der Leber wegen ihrer Massigkeit und ihres Volumens mit einem Gesamtgewicht von 1500 bis 2000 g eine besondere Bedeutung als Giftnachweisstelle zukommt. Diesen Vorzug verdankt die Leber

in erster Linie ihrem außerordentlichen Blutgehalte, welcher nach Ranke ein Viertel der gesamten Blutmenge des Körpers beträgt, wie dies besonders Ipsen betont hat. Auch die anatomische Lage der Leber, und zwar durch ihre Einschaltung zwischen die Schleimhaut des Magens und des Darmes einerseits und den Körperblutkreislauf andererseits und insbesondere die funktionelle Aufgabe der Leber als eine Art natürlichen Filters sichern derselben eine bevorzugte Rolle als giftführendes Organ, auch ohne daß man genötigt wäre, von einer chemischen Bindung und Aufspeicherung im Sinne einer Retention zu sprechen. Der Giftgehalt eines Organes ist namentlich bei akutem Verlaufe der Vergiftung jeweils dem Blutgehalte desselben proportional und geht der Sekretionsenergie der Eingeweide parallel (Ipsen). Auch in der Galle können sowohl Metallgifte (Arsen, Blei u. a.) als auch Pflanzenbasen (Strychnin, Atropin) aufgefunden werden. — Dem Gehirn als Gifträger kommt für die chemische Untersuchung im allgemeinen nur eine untergeordnete Bedeutung zu, mit Ausnahme von Vergiftungen durch Alkohol, Äther, Chloroform und ähnlich wirkende Stoffe; in diesen Fällen ist die Gehirns substanz als Fundstelle der Gifte in Betracht zu ziehen. Namentlich bei dem Pflanzenalkaloidnachweis wirkt der Gehalt des Gehirnes an lipoiden Stoffen und Myelin im höchsten Grade störend, so daß eine Abscheidung und Reindarstellung des Alkaloides nahezu unmöglich wird. Dazu kommt, daß nach meiner Erfahrung der Giftgehalt an Pflanzenalkaloiden im Gehirne ein verhältnismäßig sehr geringer ist. Es ist somit die Möglichkeit des Giftnachweises aus dem Gehirne wegen der ganz besonders erheblichen Schwierigkeiten ¹⁾ als unsicher zu bezeichnen.

Von den Giftau scheidungs wegen nehmen somit nach der Reichhaltigkeit der zu gewärtigenden Ausbeute bei der chemischen Untersuchung den ersten Platz ein die Nieren; dann folgen der Magen und der Darm und zum geringeren Teile auch die Drüsengewebe der Haut, der Speichel- und Brustdrüsen, die Schleimdrüsen der Scheide. In allen Fällen von fraglicher Vergiftung sind sohin in erster Linie der Harn und der Kot für die chemische Untersuchung einer besonderen Beachtung wert. In einer nicht geringen Zahl von Vergiftungen sowohl mit Pflanzenbasen als auch mit Metallgiften und organischen Giften habe ich Harn und Kot mit bestem Erfolge untersucht. Gelegentlich kann es aber auftreten, daß selbst bei ausreichenden Harnmengen trotz bestehender Vergiftung durch die chemische Untersuchung ein sicheres Ergebnis nicht erhalten wird. Bei einem jüngst untersuchten Falle von Strychninvergiftung eines 38jährigen Mannes, aus dessen Leiche 210 ccm Harn für die chemische Untersuchung eingeschickt wurden, ließ sich aus 100 ccm Harn Strychnin in nachweisbarer Menge nicht erhalten. Den Mißerfolg in dieser Richtung führe ich auf die während der Höhe der Krampfwirkung des Strychnins durch Grützner erwiesene Stockung der Harnsekretion zurück. Namentlich bei sehr rasch verlaufender und plötzlich mit höchster Krampfwirkung einsetzender Vergiftung nach Genuß von großen und reichlich in Lösung gegangenen Strychninmengen ist ein negatives Ergebnis bei der Untersuchung des Harnes verständlich. Der in der Leiche vorgefundene Harn stammt dann aus der Zeit vor der Aufnahme des Giftes in den Körper (Ipsen).

Während bei manchen Giften, unter anderen auch beim Strychnin, die Ausscheidung aus dem Körper schon nach wenigen Minuten (Dragendorff, Masing, Krätter, Ipsen) beginnt und verhältnismäßig rasch vollendet ist (Krätter), kann sich gelegentlich auch eine ausgesprochene Verzögerung in der Entfernung der Gifte aus dem Körper bemerklich machen. Ein solches Verhalten konnte bei der Atropinvergiftung infolge der sekretionslähmenden

¹⁾ Unter Beachtung der obigen Einschränkungen.

Wirkung des Atropins festgestellt werden (Ipsen). Außer der spezifischen funktionellen Beeinflussung der Blutgefäße durch das Gift können für ein längeres Zurückhalten der Giftstoffe in dem Körper auch andere Ursachen zu Recht bestehen. Zum Beispiel nach Vergiftungen mit einzelnen Metallgiften, wie Blei, Quecksilber u. dgl. wird zum Teil infolge stärkerer chemischer Bindung durch Entstehung von Metallalbuminaten und zum Teil auch infolge unmittelbarer anatomischer Schädigung des Organeißes durch Verfettung, Nekrose u. dgl. eine Erlahmung der Organfunktion die Ausscheidung der Gifte erheblich erschweren können. Bei der Morphinvergiftung nehmen Marquis und Cloetta eine Art Fesselung des Morphins durch lipoider Stoffe und zwar ersterer in der Leber, letzterer im Gehirn an.

Es sind somit verschiedene Ursachen am Werke, bei Schädigungen des Organismus durch Gifte die möglichst beschleunigte Ausscheidung derselben aus dem Körper zu erschweren. Aus dem kurzen Hinweise auf das Verhalten der Gifte im Organismus ergibt sich das Verständnis für die gelegentlich nicht unerheblichen Schwankungen im Ergebnis der chemischen Untersuchung von Exkreten. Aus dem Fehlen von Gift in einem Exkret (z. B. Harn) darf also nicht auf dessen Fehlen im Organismus zurückgeschlossen werden; auch die Annahme einer chemischen Zersetzung in dem Körper ist aus einem derartigen Fehlergebnis der Untersuchung keineswegs zu stützen. Es können vielmehr ganz natürliche Ursachen, wie z. B. die spezifische funktionelle Beeinflussung der kleinsten Gefäße in Verbindung mit der Art der Aufnahme des Giftes eine vollkommen ausreichende Erklärung für den negativen Ausgang der Untersuchung liefern.

Weiters ist für das Verständnis der Verhältnisse bei der Ausscheidung der Gifte aus dem Organismus zu berücksichtigen, daß mit der im allgemeinen sehr bald nach der Aufnahme der Giftstoffe in den Körper zufolge der jeweiligen spezifischen funktionellen Energie der Orgazellen einsetzenden Ausscheidung derselben durch alle Sekrete und Exkrete auch wieder resorptive Kräfte Hand in Hand gehen können. Die eben erst z. B. durch die Schleimhaut in den Magen und in den Darm oder durch die Nierenknäule in die gewundenen Röhren ausgeschiedenen Giftstoffe werden vor ihrer gänzlichen Beseitigung aus dem Körper neuerlich resorbiert und gelangen mit dem Säftestrom des Körpers wieder in denselben zurück. Es wird sich dieser Vorgang der teilweisen Ausscheidung der Gifte aus der Blutbahn und einer neuerlichen Rückkehr in dieselbe innerhalb des Körpers wohl vermutlich durch längere Zeit wiederholen können. Es besteht somit eine Art Circulus vitiosus, demzufolge der Körper sich immer wieder mit bereits ausgeschiedenen, aber noch nicht aus dem Körper entfernten Giftstoffen belädt.

Hinsichtlich des Schicksales der Gifte im Organismus ist darauf zu verweisen, daß der größere Teil derselben, namentlich aber die meisten anorganischen Gifte und auch die wichtigsten Pflanzenalkaloide den Körper im wesentlichen unverändert auf allen verfügbaren Wegen verlassen. Zu den Giftstoffen, welche unzerstört in den Geweben zur Wirkung gelangen und dann meist ohne durchgreifendere chemische Umänderung aus dem Organismus mit dem Harn, Kot und den Sekreten der verschiedensten drüsigen Organe austreten, gehören Antimon, Arsen, Blei, Kupfer, Quecksilber u. a. und von den Pflanzenalkaloiden unter anderem vornehmlich Atropin, Brucin, Daturin, Hyoszyamin, Physostigmin und Strychnin. Einzelne Gifte, wie z. B. elementarer Phosphor, erfahren im Körper durch die Lebensvorgänge eine Oxydation. Der Phosphor P verbrennt zu unterphosphoriger Säure H_3PO_2 und weiter zu phosphoriger Säure H_3PO_3 und endlich zu Phosphorsäure H_3PO_4 . Da aber die Phosphorsäure bzw. deren Salze, die Phosphate, als natürliche Bestandteile des Körpers

zu gelten haben, gelingt der Nachweis einer Phosphorvergiftung nur insofern, als elementarer Phosphor oder zumindest die untersten Oxydationsstufen desselben wie unterphosphorige und phosphorige Säure in den Geweben enthalten sind.

Die Körper der Phenolgruppe werden erfahrungsgemäß nur zum Teil aus dem Organismus nach Vergiftungen unzersetzt ausgeschieden, während die größere Hälfte derselben gepaart mit Schwefelsäure als Phenol-Schwefelsäure $C_6H_4(OH)^-SO_3H$ mit dem Harn zur Ausscheidung gelangt. Kampfer $C_{10}H_{16}O$ und Chloralhydrat $CCl_3^-CH(OH)_2$ erfahren eine Paarung mit Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$; Chloral CCl_3^-CHO wird als Urochloralsäure $C_8H_{11}Cl_3O_7$ mit dem Harn entfernt. Benzoesäure $C_6H_5^-COOH$ erfährt im Körper mit Glykoll $(COOH^-CH_2)^-NH_2$ eine Paarung zu Hippursäure $(COOH^-CH_2)^-NH^-(C_6H_5^-CO)$. Nach Marquis soll im Anschluß an die Einführung von Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ in den Körper ein Teil desselben gepaart mit Glykuronsäure den Organismus mit dem Harn verlassen. Marmée behauptet demgegenüber eine teilweise Oxydation des Morphins zu Oxydimorphin, welches nach Vergiftungen neben dem Morphin im Harn erscheint.

Als Beispiel von Entgiftung durch Spaltung der Glykoside im Organismus kann die Ergotinsäure gelten, welche im Darm in eine unbekannt Substanz und in Zucker zerfällt. Durch reduzierende Wirkung des Organismus werden Kaliumchlorat (Kalium chloricum) und Kaliumjodat (Kalium jodicum) in Kaliumchlorid und Kaliumjodid gespalten nach folgenden Gleichungen:



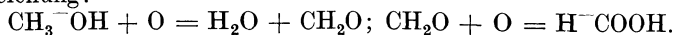
Neutralisierend wirken die in großer Menge im Körper unter natürlichen Verhältnissen vorhandenen Alkalien auf die Zufuhr von Säuren, wie z. B. Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure u. a. In einem Falle von Salpetersäurevergiftung bei einer 55jährigen Frau, welche 3 Stunden nach Einverleibung des in selbstmörderischer Absicht in einer Menge von 125 ccm rauchender konzentrierter Salpetersäure genommenen Giftes unter den Erscheinungen einer Herzparalyse starb, wurde in dem Blute aus dem Verzweigungsgebiete der Vv. cephalica und basilica und aus der V. saphena parva im Vergleiche zu dem mit 280 mg NaOH für 100 ccm Blut ermittelten Alkaligehalt des normalen Blutes eine Herabsetzung in der Alkalinität auf 40 bis 80 mg NaOH für 100 ccm Blut festgestellt (Ipsen). Ein Umschlagen der natürlichen alkalischen Reaktion des Blutes in die saure, d. h. eine unmittelbare Ansäuerung des Blutes findet selbst bei Einverleibung erheblicher Mengen konzentrierter mineralischer Säuren während des Lebensvorganges nicht statt. Zu gleichen Ergebnissen gelangte auch Walter auf Grund eingehender experimenteller Arbeiten an Hunden.

Auch in anderer Art weiß sich der Körper nach Einführung von Giftstoffen durch besondere spezifische Abwehrrichtungen zu schützen. So wird z. B. nach Schröder das giftige Ammoniak NH_3 in ungiftigen Harnstoff $CO(NH_2)_2$ umgewandelt:

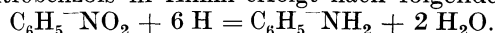


Die dem Körper zur Verfügung stehenden Schutzvorrichtungen zur wirklichen Abwehr gegen Schädigungen verschiedener Giftstoffe genügen aber erfahrungsgemäß nicht, um alle wirksame giftige Substanz so vollständig und in kürzester Zeit chemisch umzuwandeln, daß sie als solche ganz aus dem Organismus verschwindet. Es erhält sich vielmehr oft ein nicht unerheblicher Teil der Gifte im Körper durch einige Zeit hindurch unverändert und wird unzerstört ausgeschieden. Aus dieser Erkenntnis heraus erwächst die Aussicht, auch in diesen Fällen durch die chemische Untersuchung der ausgeschiedenen Massen oder der Eingeweide ein günstiges Ergebnis zutage zu fördern. So z. B. ist außer

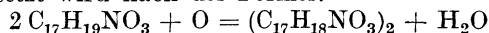
dem Phosphor auch der Methylalkohol ein lehrreicher Beleg in dieser Richtung. Durch oxydative Vorgänge wird der Methylalkohol CH_3OH im Organismus nach Pohls Untersuchungen in Ameisensäure HCOOH umgesetzt und als Salz derselben im Harn der Tiere ausgeschieden. Der Methylalkohol verbrennt zu Wasser und Methylaldehyd, letzteres oxydiert zu Ameisensäure nach folgender Gleichung:



Tritt der Tod auch beim Menschen nach Einführung reichlicherer Mengen von Methylalkohol verhältnismäßig rasch ein, so kann trotz der Verbrennung des Alkohols zu Ameisensäure in den Organen das Gift in der Leiche unverändert durch die chemische Untersuchung ermittelt werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeiten amerikanischer Forscher ist auch bei der um Weihnachten 1911 in Berlin beobachteten Massenvergiftung durch Methylalkohol der Nachweis desselben aus den Organen der bedauernswerten Opfer wiederholt geglückt. Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$, welches bei Vergiftungen im Körper in Amidobenzol (Anilin) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ durch Reduktion übergeführt wird, ist neben Anilin durch die chemische Untersuchung nachzuweisen. Die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin erfolgt nach folgender Gleichung:



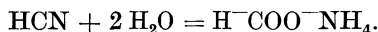
Auch das Morphin $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, welches zu Oxydimorphin $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_3$ im Organismus umgesetzt wird nach der Formel:



ist neben dem Oxydimorphin im Harn und in den Eingeweiden bei Vergiftungen mit diesem Alkaloide nachzuweisen.

In Kürze sei auch der Frage hinsichtlich der störenden Beeinflussung des chemischen Giftnachweises durch die Fäulnis gedacht. Zweifellos kann die Leichenzeretzung die Reindarstellung und Auffindung eines Giftes aus organischen Gemengen nicht unerheblich erschweren. Seit Francesco Selmis im Jahre 1873 bekannt gewordenen und der Akademie zu Bologna vorgelegten Untersuchungen über die Bildung von alkaloidähnlichen giftigen Substanzen bei der Fäulnis ist immer wieder und mit Recht auf die Möglichkeit einer Irreführung beim chemischen Giftnachweise durch die Bildung von Leichenalkaloiden, Ptomaine genannt, hingewiesen worden. Gleichwohl sei offen ausgesprochen, daß im allgemeinen in der Folgezeit dieser störende Einfluß der Leichenzeretzung für die Ermittlung von Giften durch die chemische Analyse übertrieben hoch eingeschätzt worden ist; auch gegenwärtig wird der Erschwerung des Giftnachweises durch die Fäulnis von mancher Seite eine zu große Bedeutung beigemessen. Seit durch die systematischen Untersuchungen Briegers über die Ptomaine und die Nachprüfungen Kratters in unzweideutiger Weise dargetan wurde, daß keines der in die Gruppe der Amine, Diamine, Hydramine und wohl auch der Pyridine einzureihenden Fäulnisalkaloide nach der chemischen Konstitution als zu den Pflanzenbasen gehörig erkannt werden konnte, ist die Gefahr einer Täuschung bzw. Verwechslung der Fäulnisbasen durch Pflanzenbasen in das rechte Licht gerückt worden. Die sog. Leichenalkaloide sind vorwiegend als ein Gemenge verschiedener Abkömmlinge des Eiweißabbaues wie Peptone, Albumosen, Toxine, Proteine u. a. anzusehen. Wegen einer entfernten Ähnlichkeit mit den entsprechenden Pflanzenalkaloiden wurden sie unter der Bezeichnung Ptomatropin, Leichenkonin, Leichendelphinin, Leichenmuskarin, Leichenstrychnin usw. bekannt. Namentlich Kratter hat mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß bisher unter den Leichenzeretzungsprodukten noch kein einziger Körper gefunden wurde, der sowohl in chemischer als auch in biologischer Hinsicht sich ganz gleich wie ein Pflanzenalkaloid verhielte. Weiters wurde durch eine größere Zahl methodisch durchgeführter Ver-

suchsreihen mit Bakterienreinkulturen (Ipsen) und durch zahlreiche Tierexperimente der sichere Beweis erbracht, daß das Strychnin, ein in seinen biologischen Eigenschaften dem Tetanotoxin so außerordentlich ähnlich wirkendes Pflanzengift, bei Gegenwart dieses eminent wirksamen Bakteriengiftes durch die chemische Untersuchung rein abgeschieden werden kann. Selbst nach mehrmonatiger Versuchsdauer wurde das Strychnin aus Bakteriengemengen in so gereinigtem Zustande ermittelt, daß sämtliche chemische und biologische Identitätsprüfungen unzweifelhaft vorgenommen werden konnten (Ipsen). Auch ein zweites bekanntes und vielfach gebrauchtes Pflanzenalkaloid, das Atropin, und ebenso das ihm ähnlich wirkende Hyoszyamin konnte aus Leichenresten nach mehr als 3jährigem Verweilen des Körpers im Erdgrabe durch die chemische und biologische Identitätsreaktion mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden (Ipsen). Selbst das Morphin, welches als weniger widerstandsfähig gegen Fäulnis gilt, ist aus faulenden Organen nach 4 bis 15 Monaten chemisch wieder abgeschieden und nachgewiesen worden (Panzer, Ipsen, Autenrieth). Bei einer tödlichen Physostigminvergiftung konnte Kratter noch nach 8½ Monaten aus faulenden Organen den Nachweis des Alkaloides führen. Autenrieth vermochte aus der Leiche eines nach Genuß von Zyankali verstorbenen Mannes noch nach mehreren Monaten Blausäure nachzuweisen, wiewohl Blausäure und deren Salze im allgemeinen wegen Umwandlung in ameisensaures Ammonium zu den leichter zersetzlichen Giften gehören. Zillner gelang der Nachweis des Zyankalis aus der Leiche nach mehr als einem Jahre. Unter Aufnahme von Wasser geht die Blausäure in Ammoniumformiat nach folgender Gleichung über:



Chloroform läßt sich aus Leichenteilen, welche gut verschlossen im Dunkeln aufbewahrt wurden, noch nach vielen Monaten durch die chemische Untersuchung erkennen. Bei einem Mordversuche an einem Gendarmen durch die Haushälterin, welche den Speisen (Tiroler Knödeln) eine nicht unerhebliche Menge gelben Phosphors von Zündhölzchen beigemischt hatte, habe ich durch Untersuchung der in verschlossenen Gefäßen verwahrten Speisereste noch nach 4½ Monaten elementaren Phosphor durch das Mitscherlichsche Verfahren nachweisen können. In einer anderen Untersuchungssache, in welcher der flüssige Inhalt von zwei kleinen, verbundenen Fläschchen auf die Anwesenheit von Gift geprüft wurde, habe ich in dem leicht bläulich verfärbten, durch die Flüssigkeitsschichte überdeckten Bodensatz selbst nach mehr als 3 Jahren Phosphor nach Mitscherlich identifizieren können. Die beiden Fläschchen, welche den fraglichen Inhalt enthalten, sind luftdicht verkorkt und überbunden im Dunkeln verwahrt worden.

Daß bei den meisten Metallgiften wie Blei, Quecksilber und besonders Arsen eine zeitlich nahezu unbegrenzte Nachweismöglichkeit anzunehmen ist, soweit nur überhaupt organische Reste von den Leichen verfügbar sind, kann als allgemein bekannt gelten. Der chemische Giftnachweis ist für diese Gifte sowohl als auch für einen großen Teil der Pflanzenbasen allein durch die Erscheinung der Auswanderung der Giftstoffe mit den Fäulnistranssudaten befristet. Für das Strychnin habe ich auf Grund eingehender experimenteller Arbeiten im Jahre 1894 folgende Leitsätze aufstellen können:

1. „Das Strychnin ist selbst bei jahrelanger Verwesung in den Kadavern nachweisbar, wenn alle Verluste ausgeschlossen waren“
2. „Das wiederholte Nichtauffinden desselben in zweifellosen Vergiftungsfällen erklärt sich durch das experimentell festgestellte allmähliche Auswandern des Strychnins mit den diffundierenden Körpersäften aus dem Kadaver“

Weiter heißt es in der gleichen Arbeit: „Das, was wir in den vorliegenden Versuchen über das Verhalten des Strychnins bei der Fäulnis festgestellt haben, bezieht sich aber keineswegs auf dieses Gift allein; wir müssen vielmehr annehmen, daß sich alle Gifte, seien sie organischer oder anorganischer Natur, gleich verhalten werden, welche in derselben Weise im Körper aufgeteilt sind. Es sind dies alle leicht löslichen, rasch resorbierbaren Gifte, welche keine Veränderungen am Orte ihrer Einwirkung hervorrufen und keine chemischen Verbindungen mit Eiweißkörpern eingehen. Dahin gehören neben anderen sämtliche bekannten Pflanzenalkaloide. Für sie alle muß, wenn sie nicht selbst durch die Fäulnis zerstört werden, ein ähnliches Verhalten vorausgesetzt werden, wie es nun für das Strychnin experimentell festgestellt ist.“

Auf Grund weiterer Erfahrungen über die Fäulnisvorgänge nach Vergiftungen stehe ich nicht an auszusprechen, daß auch die koagulierend wirkenden und zu Nekrose führenden Metallgifte durch die kolloquative Fäulnis zum Teil aus dem Organismus auswandern können und daß bei derartigen Leichen sonach mit Verlusten des Giftes infolge dieser Vorgänge zu rechnen ist. Mit dieser Auffassung stimmt auch Kratters Erfahrung über die Giftwanderung aller der Fäulnis und chemischen Zersetzung widerstehenden organischen und anorganischen Gifte überein.

Schließlich können nach Zerstörung der organischen Substanz durch die Leichenzersetzung noch die Knochen mit einiger Aussicht auf Erfolg der chemischen Untersuchung zugeführt werden. Arsen und Blei sind in Knochen, welche aller Weichteile durch die Verwesung beraubt waren, chemisch nachweisbar gewesen. Bei einem durch Strychnin verendeten großen Hunde konnte ich nach $\frac{3}{4}$ jähriger Dauer der Verwesung, welche auf offenem Felde unter Mithilfe von Raubtieren zur vollständigen Entfernung aller Weichteile geführt hatte, in den Knochen das Gift chemisch nicht mehr erkennen. Damit deckt sich auch das Ergebnis einer Untersuchung von Molitoris, welcher in einem Falle von Strychninvergiftung bei der chemischen Untersuchung der Gewebe einer oberen Gliedmaße in den 650 g wiegenden Knochen nicht mehr wägbare Mengen des Alkaloides auffand, obwohl die einzeln untersuchten Gewebsmassen (Haut, Muskeln, Nervensubstanz) in ihrer Gesamtheit noch 15 mg Strychnin enthielten. Der Hinweis Dominicis, daß der Strychninnachweis aus Knochen nach Zerstörung der Weichteile möglich sei, verspricht also meiner Meinung nach wenig Erfolg.

Daß auch in Fällen von Zerstörung des organischen Gewebes durch die Einwirkung hoher Hitzegrade bis zur vollständigen Veraschung der Knochen die chemische Untersuchung der Aschenbestandteile auf die Anwesenheit von Metallgiften aussichtsreich ist, soll zum Schluß nur kurz berührt werden.

Die Entnahme und Aufbewahrung der Eingeweide in Fällen von Vergiftungsverdacht zum Zwecke nachträglicher chemischer Untersuchung sind für das Ergebnis der Analyse keineswegs gleichgültig. Entgegen den Bestimmungen der neuen deutschen Vorschriften über das Verfahren der Gerichtsärzte bei den gerichtlichen Untersuchungen menschlicher Leichen, die bezüglich der Herausnahme des Magens von F. Straßmann einer zutreffenden, scharfen Beurteilung unterzogen wurden, ist vom Standpunkte einer gewissenhaften chemischen Beweisführung mit allem Nachdrucke zu betonen, daß die Organe einzeln, jedes für sich getrennt, in einem gut verschließbaren Glasgefäße mit einander aufgeriebenem Glasdeckel verwahrt werden sollten. Eine Anhäufung von Organen in einem Gefäße macht nicht nur die Entscheidung der durchaus wichtigen Frage über die Verteilung des Giftes im Körper unmöglich, es wird durch ein solches unzweckmäßiges Zusammenwerfen der verschiedensten Eingeweide in einem und demselben Behälter auch ganz überflüssigerweise das

Ergebnis der chemischen Untersuchung erheblich erschwert, ja sogar in Frage gestellt. Die Untermengung des Magens und seines Inhaltes, welcher vielfach noch wenig veränderte, unresorbierte Giftmassen in verhältnismäßig wenig verunreinigtem Zustande enthalten kann, mit dem Dünn- und Dickdarne und deren Inhaltmassen bereitet der Reindarstellung und Ermittlung mancher Gifte, vor allem aber der Pflanzenalkaloide, fast unüberbrückbare Schwierigkeiten. Die neuen deutschen Vorschriften bestimmen, daß die aufgeführten Eingeweide (Magen, Dünn- und Dickdarm samt Inhalt) in dem gleichen Gefäße aufbewahrt werden. Nach meinen Erfahrungen empfiehlt sich als zweckmäßig und durchaus praktisch bewährt und leicht durchführbar nachstehender Vorgang:

Das aus dem Herzen und aus allen großen Gefäßen möglichst vollständig gesammelte Blut gelangt in ein eigenes Gefäß A, der Magen samt seinem Inhalte wird ohne jede weitere Beifügung anderer Eingeweideteile in einem Gefäß B untergebracht. Die dünnen und dicken Därme samt Inhalt kommen in ein mit C bezeichnetes Gefäß. Es folgen hierauf die Brusteingeweide in ein Gefäß D, das Gehirn in ein Gefäß E, die Leber samt Gallenblase in ein Gefäß F, die beiden Nieren in ein Gefäß G, der Harn samt Harnblase in ein Gefäß H, die Geschlechtswege und Geschlechtsdrüsen in ein Gefäß J, die Milz in ein Gefäß K und die Bauchspeicheldrüse in ein Gefäß L. Eine Kiste mit 15—16 solchen Glasgefäßen von $\frac{1}{2}$ —2 Liter Fassungsraum wird im gerichtlich-medizinischen Universitätsinstitute zu Innsbruck stets bereit gehalten und zu den gerichtlichen Leichenöffnungen im Bedarfsfalle mitgenommen. Diese Einrichtung hat sich im Laufe vieler Jahre bestens bewährt. Die Glasgefäße, nach Art der Weckschen Einsiedegläser verschließbar, sollen nach Unterbringung der Eingeweide luftdicht abgeschlossen und mit gut befeuchtetem Pergamentpapier fest überbunden werden. Jeder Zusatz behufs Verhinderung der weiteren Leichenzersetzung fällt am besten ganz fort, da bei den gegenwärtig bestehenden Verkehrsverhältnissen selbst in den Alpenländern eine rasche Zustellung innerhalb von 24—48 Stunden an eine Untersuchungsanstalt, in der für eine zweckmäßige Unterbringung im kühlen Raume vorgesehen werden kann, möglich erscheint. Angesichts der verhältnismäßig bescheidenen Kosten der Glasgefäße werden diese in der Regel nur einmal gebraucht; eine Verwendung derselben zur Aufbewahrung und Unterbringung von Leichenresten eines anderen Falles unterbleibt, um jede Komplikation durch etwaige mangelhafte Reinigung der Behälter von vorneherein auszuschließen. In dieser Hinsicht sind von mir trotz ziemlich reichlicher Beschäftigung durch gerichtlich-chemische Untersuchungen unliebsame Mißstände niemals beobachtet worden.

Wenn in einem Untersuchungsfalle ohne bestimmte Zielrichtung nach irgendeinem Gifte die Analyse auf den Nachweis sämtlicher Gifte ausgedehnt werden muß, so wird die Einrichtung des Arbeitsplanes unter Berücksichtigung dieses Umstandes zu treffen sein. Das Gelingen dieser im allgemeinen etwas schwierigeren Aufgabe wird von der richtigen Einteilung der Untersuchung und von der Zweckmäßigkeit der angewandten Methodik abhängen. Die Prüfung der Reaktion des mitunter nur spärlichen Untersuchungsmateriales, die Bestimmung einer etwaigen spezifischen Geruchswahrnehmung, die Beobachtung des Objektes in einem verdunkelten Raume u. dgl. m. können bestimmte Anhaltspunkte für die Natur des fraglichen Giftes liefern und die dem Ausgang jeder Untersuchung gefährliche Zersplitterung vermeiden helfen. Ist es aber trotz der angedeuteten Vorprüfung nicht möglich, in irgendeiner bestimmten Richtung einen Wegweiser ausfindig zu machen, so wird die Untersuchung in der Weise einzurichten sein, daß jeweils die für die Prüfung einer Giftgruppe verwendeten Objekte für die nächstfolgende Analyse mitverwendet werden können. Hierdurch werden Verluste bedenklicher Art möglichst eingeschränkt.

Bevor an die Durchführung einer chemischen Untersuchung herangetreten wird, ist für die bestmögliche Reinigung aller Gerätschaften und Behelfe peinlichst Vorsorge zu treffen. Kein Gefäß, keine Schale, kein Glasbehälter, kein Instrument darf verwendet werden, bevor es nicht wiederholt auf das Gewissenhafteste besichtigt und für alle Fälle nochmals gründlichst gesäubert wurde. Die für die Reinhaltung notwendigen Tücher und Materialien müssen ebenfalls zuverlässig rein sein. Alle Chemikalien und Reagenzien, alle Lösungsmittel, kurz jeder Zusatz fester, flüssiger oder gasförmiger Art muß absolut rein bzw. auf seine Reinheit vor dem Gebrauch geprüft sein. So vorbereitet kann nunmehr an die Verarbeitung des Untersuchungsmateriales herangetreten werden.

In zweckmäßiger Weise wird man die Untersuchung des fraglichen Objektes zunächst auf jene Giftstoffe einrichten, welche durch einfache Hilfsmittel aus dem Organbrei zu gewinnen sind. Es sind dies die sog. dialysierbaren Gifte.

I. Untersuchung der durch Dialyse nachweisbaren Gifte.

Bei dem Verdachte einer Vergiftung durch die häufiger gebrauchten Mineralsäuren, Schwefelsäure und Salpetersäure, oder durch Alkalien, wie z. B. Kalilauge und Natronlauge, werden die Gifte möglichst von den störenden Beimengungen (Eiweiß, Blut, Schleim, Leim u. dgl.) befreit. Für diesen Zweck verwendet man vorteilhaft den Vorgang der Dialyse. Es wird hierfür ein verhältnismäßig kleiner Teil zum Beispiel des Mageninhaltes oder erbrochener Speisereste in einer Menge von 10 bis 30 g abgewogen, mit der etwa doppelt so großen Menge destillierten Wassers gehörig verrührt und der Brei durch 6 bis 12 Stunden in einem kühlen Raume unter häufigem Umrühren mit einer Glasplatte verdeckt hingestellt. Danach gelangt der wässrige Brei in nicht allzu dicker Schichte auf die Pergamenthaut eines Dialysators, um gegen etwa die drei- bis vierfache Menge von destilliertem Wasser zu dialysieren. Der hierzu verwendete Apparat besteht aus einem äußeren, flachzylindrischen Glasbehälter, in welchen ein zweites, nach unten trichterartig verjüngtes, niedrigeres Glasgefäß hineinpaßt. In das obere Gefäß, welches an der unteren, trichterförmig verjüngten Seite durch ein Pergamentblatt abgeschlossen ist, gelangt die zu dialysierende dünnbreiige Masse, welche unter häufigem Umrühren durch mehrere Stunden dem im äußeren bzw. unteren Glasbehälter befindlichen destillierten Wasser die dialysierbaren Stoffe abgeben soll. Zum gleichen Zwecke eignet sich auch eine etwa 50 bis 100 ccm fassende Dose mit weitem Halsteile, in welche das dialysierende Gemenge gebracht wird. Über den Hals bindet man ein angefeuchtetes Pergamentpapier und stellt das Gefäß mit der Pergamentseite nach abwärts in eine weitere flache Schale, in welche destilliertes Wasser zur Aufnahme des Dialysates gefüllt ist. Der in dem überbundenen Gefäße herrschende Überdruck befördert die Dialysation ganz wesentlich.

Aus der beigegebenen Zeichnung (Fig. 1 A und B) ist die Einrichtung dieses einfachen Behelfes zu ersehen. Das in die untere Schale eingetretene Dialysat kann nach mehrstündiger Einwirkung direkt für die Untersuchung verwendet werden. Ist das erhaltene Dialysat zu sehr verdünnt, so kann dasselbe unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade von dem überschüssigen Wasser befreit werden. Bei Gegenwart einer Säure wird blaues Lackmuspapier gerötet. Zum Nachweis der freien Säure versetzt man eine geringe Menge der zu prüfenden Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung von Methyl-Violett (1:100); bei Anwesenheit freier Mineralsäure tritt Blaufärbung ein. Kongorot wird nur durch freie Mineralsäuren blau gefärbt. Eine alkoholische Lösung von Tropäolin 00 (1:1000), und zwar wenige

Tropfen in einer Porzellanschale mit einer geringen Menge des zu prüfenden Dialysates erwärmt, erzeugt bei Anwesenheit von freier Säure Violettfärbung.

Salpetersäure.

Die Anwesenheit von Salpetersäure HNO_3 wird dadurch erkannt, daß Kupferblechspäne durch Salpetersäure unter Entweichung von Dämpfen roten Stickstoffdioxyds NO_2 zu blauem Kupfernitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ gelöst werden. Aus Nitraten macht man durch Zusatz von Schwefelsäure die Salpetersäure zuerst frei. Am empfindlichsten hat sich mir für den Nachweis der Salpeter-

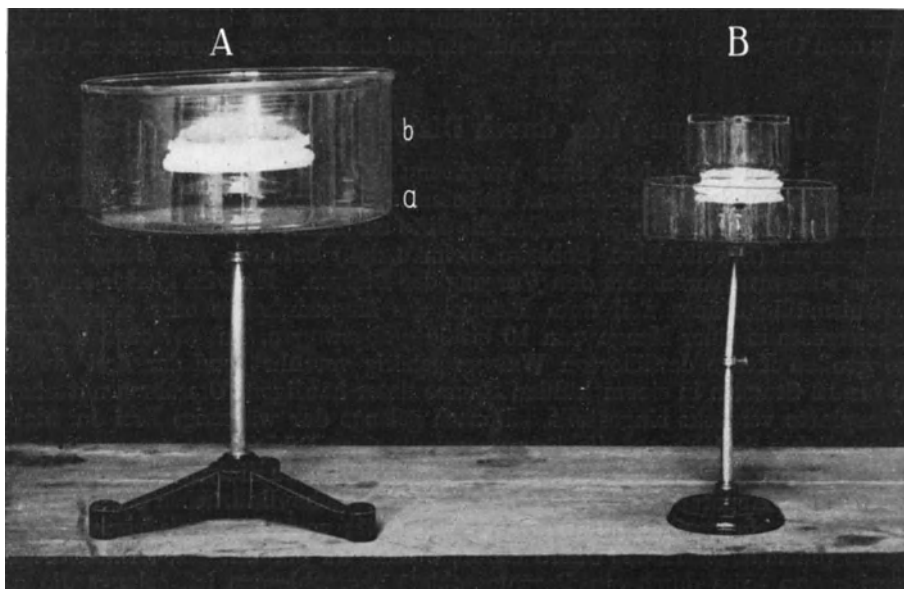


Fig. 1. Dialysatoren. A. Die untere, flache, zylindrische Schale a enthält destilliertes Wasser und dient zur Aufnahme des Dialysates; der auf dem Rande der unteren Schale aufliegende Trichter b, dessen offener Halsteil mit einer Pergamenthaut überbunden ist, nimmt das mit destilliertem Wasser verdünnte Untersuchungsobjekt auf. — B. Die untere, flache Schale a enthält destilliertes Wasser zur Aufnahme des Dialysates; die obere, weithalsige Glasdose b enthält das zu dialysierende, mit destilliertem Wasser vermengte Untersuchungsobjekt; diese Dose ist nach Überbinden mit einer Pergamenthaut verkehrt, d. i. mit der Pergamentseite nach unten, in das zur Aufnahme des Dialysates bestimmte flache Gefäß gestellt.

säure die Diphenylaminprobe erwiesen. Eine frisch bereitete Lösung von Diphenylamin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$) in reiner konzentrierter Schwefelsäure (0,1 g auf 10 ccm) liefert bei Gegenwart von Salpetersäure oder deren Salzen nach dem Übersichten an der Berührungsstelle eine blaue Zone. Salpetrige Säure HNO_2 und Stickstoffdioxyd NO_2 geben die gleiche Reaktion. An Empfindlichkeit übertrifft die Diphenylaminprobe auch die sehr empfindliche Bruzinreaktion, da noch bei einer Verdünnung von 0,5 mg HNO_3 auf 1 Liter Blut der Nachweis der Salpetersäure gelingt (Ipsen).

Salzsäure.

Salzsäure HCl, welche auch in das Dialysat übergegangen sein könnte, wird erkannt, wenn man in einem Glasröhrchen einen Teil der Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt und einige Tropfen einer Silbernitratlösung hinzufügt. Bei Gegenwart von Salzsäure und Chloriden entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von Chlorsilber AgCl, der sich am Lichte schwärzt und in Ammoniak leicht löst.

Schwefelsäure.

Der Nachweis der Schwefelsäure H_2SO_4 und der löslichen Sulfate geschieht in der Weise, daß durch Zusatz von Barium- oder Bleisalzlösungen ein weißer Niederschlag von Bariumsulfat $BaSO_4$ oder Bleisulfat $PbSO_4$ gebildet wird. Schmilzt man diese weißen Niederschläge mit Soda und Kohlenpulver und laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, so löst sich Schwefelnatrium, welches auf Silbermünzen schwarze Flecke erzeugt und mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Wird ein Teil des konzentrierten Dialysates mit feinen Kupferblechschnitzeln erhitzt, so entwickelt sich Schwefeldioxyd, SO_2 , bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Kalilauge und Natronlauge.

Kalilauge KOH und Natronlauge NaOH sind durch ihre Laugennatur und an ihrer Ätzwirkung zu erkennen. Rotes Lackmuspapier wird gebläut. Um die Gegenwart von Ätzkali oder Ätznatron in dem Dialysat darzutun, versetzt man eine Probe der stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung (1:100) und fügt Chlorbarium im Überschusse hinzu. Bei Anwesenheit von Ätzalkalien im Dialysat behält dasselbe seine alkalische Reaktion und die Rotfärbung bei; ist aber die alkalische Reaktion des Dialysates nur durch kohlen saure Alkalien bedingt, so verschwindet die Alkalität und es tritt vollständige Entfärbung der Phenolphthaleinlösung ein. Kalium färbt die nicht leuchtende Bunsenflamme violett; das Spektrum dieser Flamme ist durch eine rote Linie bei A und eine orangefarbene Linie bei B der Fraunhoferschen Linien gekennzeichnet. Nach Kirchhoff und Bunsen lassen sich noch $\frac{1}{1000}$ mg Kalium chloricum im Spektroskope sichtbar machen. Natrium färbt die Bunsenflamme intensiv gelb und ist durch eine breite, hellgelbe Linie an der Stelle der Fraunhoferschen Linie D ausgezeichnet. Auf Grund der Angaben von Kirchhoff und Bunsen genügen noch $\frac{1}{3000000}$ mg eines Natriumsalzes, um die Natriumlinie spektroskopisch zu erhalten. Vor Prüfung auf die Anwesenheit von Kalium oder Natrium muß der Platindraht oder das Platinblech, welche in das Dialysat eingetaucht werden, auf das gewissenhafteste in der Bunsenflamme ausgeglüht werden, um jede Spurnamentlich des allgegenwärtigen Natriums aus dem Platin zu entfernen. Die mit dem Dialysat benetzten Platinstücke hält man in einen vor den Spalt des Spektralapparates gestellten Bunsenbrenner, dessen Aufleuchten man durch genaue Beobachtung verfolgen kann.

II. Untersuchung der durch Destillation nachweisbaren Gifte.

Die in diese Gruppe gehörigen Giftstoffe sind im allgemeinen mehr oder weniger leicht flüchtige Körper. Sie werden sowohl unter der Reihe der anorganischen als auch besonders reichlich unter jener der organischen Substanzen angetroffen. Zu den ersteren sind zu zählen Ammoniak (einschließlich der sog. höheren Ammoniak), Brom, Chlor, unterchlorige Säure, Phosphor, unterphos-

phorige und phosphorige Säure und endlich Salzsäure. Zu der Gruppe der organischen Gifte, welche hier erörtert werden, sind zu rechnen: Azeton, Äthyl-, Amyl-, Butyl-, Methyl-, Propyl-Alkohol, Schwefeläther und alle Ätherarten, Ameisensäure, Amylnitrit, Benzin, Benzoesäure, Blausäure, Chloralhydrat, Chloroform, Essigsäure, Jodoform, Kampfer und Kampferarten, Karbolsäure, Kreosot, Nitroglyzerin, Nitrobenzol (Mirbanöl), ätherische Öle, Petroläther, Salizylsäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Thymol u. a. Bei alkalischer Reaktion der zu prüfenden Massen gehen vorwiegend Ammoniak und die höheren Ammoniake, sowie bei Gegenwart von Zyankalium Blausäure in das Destillat über. Die Untersuchung aller übrigen angeführten Giftstoffe wird erst in Angriff genommen, nachdem die Masse bis zur deutlich sauren Reaktion mit gesättigter, wässriger, Weinsäurelösung in Tropfenform versetzt worden ist. Ferner ist auch zu beachten, daß außer den früher genannten Substanzen noch Anilin und von den Alkaloiden besonders Koniin und Nikotin in das Destillat übergehen.

Im allgemeinen vollzieht sich der Vorgang der Untersuchung bei allen flüchtigen Stoffen in annähernd gleicher Weise. Es wird daher im nachfolgenden nur der Untersuchungsgang für den Nachweis je eines Vertreters der beiden Hauptgruppen aus den anorganischen und organischen Giften und zwar des Phosphors und der Blausäure, zweier am häufigsten gebrauchten und daher besonders wichtigen Giftstoffe, eingehend besprochen werden.

Phosphor.

Zur Prüfung auf die Anwesenheit von elementarem Phosphor bedient man sich des sog. Mitscherlichschen Destillationsverfahrens. Dasselbe gründet sich auf die leichte Überführung des Phosphors in Dampfform und auf seine Leuchtfähigkeit mit Wasserdämpfen bei Berührung mit der Luft unter Oxydation zu phosphoriger Säure H_3PO_3 . Vor der Durchführung der Destillation im Mitscherlichschen Apparate empfiehlt es sich, die organischen Massen, welche auf die Gegenwart von elementarem Phosphor P zu untersuchen sind, einigen sog. Vorproben zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke versucht man zunächst durch den Geruchssinn festzustellen, ob Phosphor etwa vorhanden ist. Phosphor P raucht in feuchter Luft unter Bildung von Dämpfen des Phosphorpentoxyds P_2O_5 und Verbreitung von Ozongeruch, wobei sich phosphorige Säure H_3PO_3 und Phosphorsäure H_3PO_4 entwickeln. Der Geruch des Phosphors wird als knoblauchartig bezeichnet.

Zweckmäßig ist auch die sog. Scheerersche Vorprobe. Zur Vornahme derselben füllt man einen geringen Teil der zu untersuchenden Massen in ein kleines Glaskölbchen, in dem sich wenig destilliertes Wasser befindet. Durch die Halsöffnung des Glaskölbchens bringt man bis zur halben Höhe über der Flüssigkeitsschicht zwei je 1 cm breite Streifen von Filtrierpapier, deren einer mit einer Lösung von salpetersaurem Silber $AgNO_3$ und deren anderer mit einer Lösung von essigsaurem Blei $(CH_3COO)_2Pb$ befeuchtet ist; die Filtrierpapierstreifen werden mittelst eines in der Mitte durchbohrten Korkstopfens festgehalten. Bei gelindem Erwärmen auf etwa $40^\circ C$ auf dem Wasserbade oder auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt unter möglichstem Lichtabschluß und wiederholtem Umschütteln des Kölbchens bei Gegenwart von Phosphor infolge Reduktion eine Schwärzung des mit Silbernitratlösung getränkten Streifens durch Bildung von Phosphorsilber PAg_3 auf. Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff in dem Kölbchen zeigt sich durch Schwärzung des mit Bleiazetatlösung getränkten Streifens infolge Bildung von Bleisulfid PbS an.

Ist nur der Silbernitratstreifen schwarz geworden, so ist bestimmt Phosphor in dem Untersuchungsmateriale vorhanden. Wenn aber gleichzeitig auch der Bleiazetatstreifen geschwärzt wurde, so besteht die Möglichkeit der Anwesenheit von Phosphor noch immer zu Recht. Ist hingegen der Bleiazetatstreifen allein geschwärzt worden, ohne daß sich auch der Silbernitratstreifen dunkel gefärbt hätte, so ist die Gegenwart von Phosphor sicher auszuschließen.

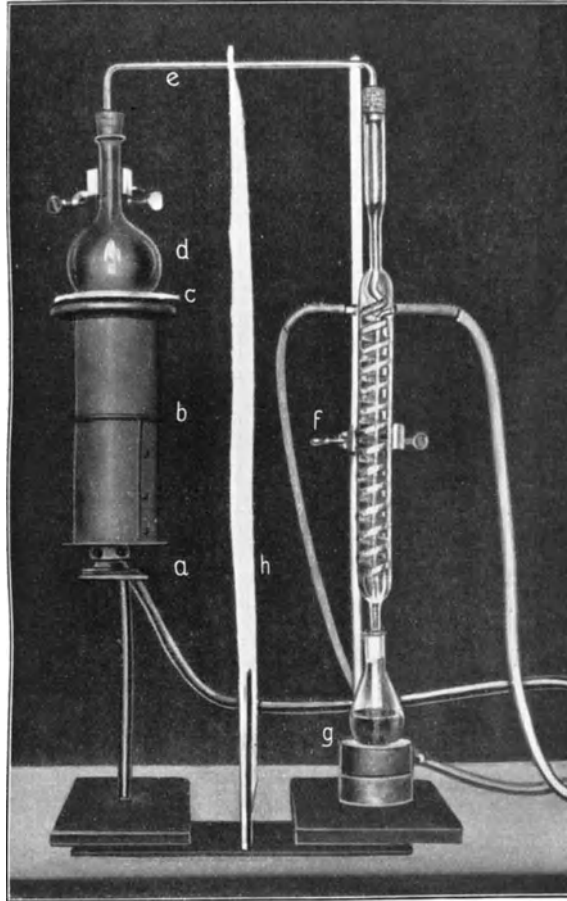


Fig. 2. Destilliereinrichtung zum Nachweis von elementarem Phosphor nach Mitscherlich. Stativ mit Bunsenbrenner a, über den die Ablendungsrohre b gestülpt ist; d der auf einem Drahtgitter oder Asbesteller c in einer Klemmschraube festgestellte Destillierkolben zur Aufnahme des Untersuchungsobjektes; e Verbindungsrohre zwischen Destillierkolben d und Kühler f, der auf dem Stativ mittelst einer Klemme befestigt ist; g Vorlagekölbchen zur Aufnahme des Destillates; h der zwischen Destillierkolben und Kühler eingeschobene Ablendungsschirm; die rechtwinkelig beiderseits abgebogene Glasrohre e ist in den Kolben d und Kühler f mittelst durchbohrter Korke eingeführt.

Nach diesen orientierenden Vorversuchen wird zur Ausführung der eigentlichen analytischen Arbeit geschritten.

Zu diesem Zwecke bringt man die zu untersuchende, mit Pinzette und Schere in etwa keinerbsengroße Stücke zerschnittene Substanz in einer Menge von 30 bis 50 g in

ein 300 bis 500 ccm fassendes Kölbchen. Zu dem Kölbcheninhalt fügt man die drei- bis vierfache Menge von destilliertem Wasser und setzt einige Tropfen wässriger Weinsäurelösung bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu. Um das höchst störende Stoßen der siedenden Flüssigkeit durch plötzliche Entwicklung großer Dampfblasen infolge Siedeverzugs möglichst zu verhüten, kommen in das Kölbchen unter vorsichtigem Neigen desselben etwa 30 bis 50 Stück 5 bis 6 mm große Porzellankugeln. Der Glaskolben wird mittelst eines Korkstopfens, durch dessen Mitte eine lange, zweimal im rechten Winkel abgebogene Glasröhre bis kurz unter seine untere Fläche im Kolbenhals mündet, verschlossen. Das andere Ende der abgeboogenen Glasröhre gelangt mittelst eines durchbohrten Korkes in einen Schlangenkühler, dessen unteres Ende in das sog. Vorlagekölbchen ragt. Zur Abblendung des vom Bunsenbrenner ausgehenden Lichtscheines wird eine geeignete Röhre von Eisenblech über den Brenner gestülpt; dem gleichen Zwecke dient eine Asbesttafel oder eine Bretterwand, welche zwischen das Gestell des Destillierkolbens und jenes des Kühlers geschoben wird. Zur Aufnahme des Destillates und, um alle Verluste von vorneherein auszuschließen, befindet sich in dem Vorlagekölbchen eine verdünnte wässrige Lösung von Silbernitrat (2 %ig), in welche das untere Ende des Kühlers eintaucht. Das Erwärmen des Destillierkolbens besorgt eine verstellbare Bunsenflamme. Ein etwaiges Anbrennen der eiweißhaltigen Inhaltsmassen des Kolbens verhindert ein zwischen Flamme und Kolben eingeschobener Asbeststeller. Die Erwärmung des Kolbens erfolgt sehr langsam, allmählich und unter Anwendung der größten Vorsicht. Gleichzeitig wird unterhalb der Bunsenflamme eine größere flache Porzellanschale auf die Tischplatte gestellt, um bei einem unvorhergesehenen Springen des Kolbens den Verlust des wertvollen Untersuchungsmateriales möglichst zu verhindern.

Die ganze Destillationsvorrichtung muß in einem verdunkelten Raume oder, wo dieser nicht verfügbar ist, in einer photographischen Dunkelkammer, in einem Kellerraume oder ev. auch nach Eintritt der Dunkelheit in jedem Laboratoriumszimmer aufgestellt werden. Die Erwärmung des Destillierkolbens kann auch in einem Glycerin- oder Ölbad erfolgen. Die Anordnung des Mitscherlichschen Apparates ist aus Fig. 2 zu ersehen.

Die Entwicklung der leuchtenden Phosphordämpfe beginnt gewöhnlich noch vor dem Sieden des Kolbeninhaltes meist in dem den Destillierkolben und den Kühler verbindenden Glasröhrchen und setzt sich auf die Einmündungsstelle des letzteren in den Schlangenkühler fort. Im obersten Teile der Kühleinrichtung hält sich die Phosphoreszenz oft durch längere Zeit, bis zu einer Stunde und darüber. Die Lichterscheinung zeigt sich in Form eines hin- und herwandernden oder auf- und absteigenden leuchtenden Ringes, dessen charakteristisches Spiel bei Gegenwart von elementarem Phosphor durch die längste Zeit an der Kühlstelle des Schlangenhöhres im Anfang des Kühlers andauert. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist eine außerordentlich große. Fresenius und Neubauer konnten mit einem Milligramm Phosphor in 200000 facher Verdünnung das Leuchten durch eine halbe Stunde beobachten. Nach meinen wiederholten, auch zu Demonstrationszwecken vorgeführten Versuchen kann man mit dem Köpfchen eines einzigen sog. Schwefelzündhölzchens, welches in 200 ccm angesäuertes Wasser gebracht wird, durch eine volle Stunde und darüber die Phosphoreszenz beobachten, wenn man bei der Einrichtung der Destillation mit der nötigen Vorsicht vorgeht. Der Gehalt eines Zündhölzchens an gelbem Phosphor schwankt nach Kobert zwischen 1 bis 3 mg, nach Smitas eingehenden Untersuchungen zwischen 0,167 bis 1,78 mg. In einem Vergiftungsfalle habe ich den Phosphorgehalt eines Zündhölzchens mit 0,67 mg in einem Zündhölzchen und in einem anderen Falle mit auffallend kleinem Köpfchen mit 0,25 mg bestimmen können.

Zur vollständigen Überführung des Phosphors im Mitscherlichschen Apparate in das Vorlagekölbchen unterhält man die Destillation durch 3 bis 4 und noch mehr Stunden, wobei einer zuweitgehenden Eindickung des flüssigen Inhaltes im Destillationskolben durch neuerliches Einfüllen von Wasser begegnet werden kann. Die im Vorlagekölbchen enthaltene wässrige Silbernitratlösung wird bei Anwesenheit von Phosphor allmählich zu schwarzem Phosphorsilber und metallischem Silber reduziert. Auch die phosphorige Säure wirkt redu-

zierend auf salpetersaures Silber. Der in der Vorlage ausgeschiedene Niederschlag von schwarzem Phosphorsilber kann für den quantitativen Nachweis des Phosphors benützt werden.

Kommt es darauf an, gleich von vorneherein eine quantitative Bestimmung des Phosphors in den Untersuchungsobjekten durchzuführen, so muß jede Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure, wie sie im Mitscherlichschen Verfahren eintritt, möglichst hintangehalten werden. Man verwendet daher für die chemische Analyse nach dem Vorschlage Scheerers einen Kohlensäurestrom, welcher in einem dem Destillierkolben des Mitscherlichschen Apparates vorgelagerten Kippschen Apparate bereitet wird. Zur Erzeugung der Kohlensäure bedient man sich des Kalziumkarbonats in etwa daumenbeer-

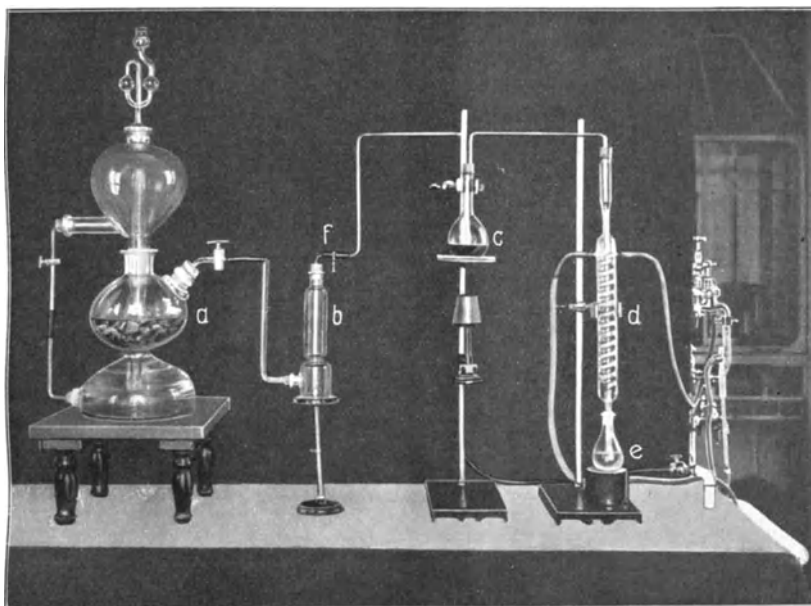


Fig. 3. Destilliervorrichtung mit Einleitung von Kohlensäure in den Destillierkolben (nach Scheerer-Mitscherlich) zum quantitativen Nachweis des Phosphors. a Kippscher Apparat zur Erzeugung von Kohlensäure aus Kalziumkarbonat und Schwefelsäure; b Waschvorrichtung, welche destilliertes Wasser zur Reinigung der Kohlensäure enthält, mit Klemmschraube f; c Destillierkolben zur Aufnahme des Untersuchungsobjektes auf Stativ mit Bunsenbrenner; d Kühler und Vorlagekölbchen e auf Stativ; die Glasröhrchen zwischen a, b, c und d sind in durchbohrte Korke eingeführt.

großen Stücken, die in die mittlere Kugel der Kippschen Einrichtung gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure (1:4 Wasser) übergossen werden. Die verdünnte Schwefelsäure füllt die untere Kugel vollständig und die mittlere etwa bis zur Hälfte, wobei eine sehr lebhafte Kohlensäureentwicklung statthat. Die Kohlensäure wird, bevor sie durch den flüssigen Inhalt des Destillierkolbens mittelst eines nahe auf den Boden reichenden, rechtwinkelig gebogenen Röhrchens geleitet wird, in einer zwischen Kippschem Apparate und Destillierkolben eingeschalteten Waschvorrichtung in destilliertem Wasser gewaschen. Vorerst wird der im Destillierkolben enthaltene Inhalt wie bei dem Mitscherlichschen Phosphornachweis mit Ausschluß des Kohlensäureentwicklers, der von der Verbindung mit dem Destillierkolben durch eine Klemme abgeschlossen

wird, erwärmt, um zunächst die Lichterscheinung des oxydierten Phosphors beobachten zu können. Hat man das Aufleuchten eines Ringes vor der Kühlvorrichtung festgestellt, so wird der früher schon in Gang gesetzte Kohlensäureentwickler durch Öffnen der Klemme mit dem Destillierkolben in Verbindung gebracht, wodurch die in den Destillierkolben übertretende Kohlensäure eine weitere Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure verhindert. Die ganze Einrichtung des Apparates ergibt sich aus Fig. 3. Der Kühler reicht in eine wässrige Silbernitratlösung, welche in dem Vorlagekölbchen enthalten ist. Die Produkte der Destillation gelangen also in die wässrige Silbernitratlösung, welche zur Aufnahme des Phosphors und seiner unteren Oxydationsstufen bestimmt ist. Im allgemeinen ist es nötig, durch 4 bis 6 und mehr Stunden die ganze Vorrichtung im Gange zu halten.

Das Ausbleiben einer Fällung von schwarzem Phosphorsilber in der ausgewechselten Vorlage mit Silbernitratlösung beweist, daß sämtlicher Phosphor aus dem Destillierkölbchen in die Vorlage übergetreten ist.

Zur gewichtsmäßigen Bestimmung des Phosphors wird der Inhalt sämtlicher Vorlagekölbchen gesammelt und auf dem Wasserbade mit Kaliumchlorigum und Salzsäure oxydiert. Hierbei werden aller Phosphor und die Phosphoroxydationsprodukte in Phosphorsäure übergeführt. Das Silber scheidet sich in Form von unlöslichem Silberchlorid AgCl als weißer käsiger Niederschlag aus. Der Chlorsilberniederschlag wird filtriert, gehörig gewaschen und das erhaltene Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Nach Übersättigen des Rückstandes mit Ammoniak NH_3 wird die Phosphorsäure H_3PO_4 auf Zusatz von Magnesiamixtur (Magnesiumsulfatlösung, welche mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt ist) als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ abgeschieden. Um alles überschüssige Chlor zum Verschwinden zu bringen, wird der entstandene Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia mit $2\frac{1}{2}\%$ iger Ammoniaklösung anhaltend und energisch gewaschen. Der Filtrerrückstand samt Filter gelangt hierauf in einen dauerhaften Porzellantiegel, der ganz sorgsam und allmählich mit kleiner Gasflamme vorerwärmt wird. Nach allmählichem Eintrocknen des Porzellantiegeinhaltendes wird die Bunsenflamme groß gestellt, bis sich der Porzellantiegel zur Rotglut erhitzt. Unter Anwendung des Gebläses wird hierauf die Asche in dem Porzellantiegel schließlich bis zur Gewichtskonstanz weitergeglüht. Sämtlicher Phosphor ist nunmehr als Magnesium-Pyrophosphat von der Formel $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewichtsmäßig zu bestimmen.

Es entsprechen 100 Teile $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 27,93$ Teilen P. Nach der Gleichung $100 : 27,93 = G : X$ läßt sich der Gehalt an Phosphor in dem untersuchten Materiale berechnen. G stellt den Gewichtswert des nach der Verglühung der Asche erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesiums $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dar. Es ist:

$$X = \frac{27,93 \times G}{100}.$$

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß verschiedene Beimengungen das Leuchten des Phosphors im Mitscherlichschen Apparate verhindern können. So wird die Phosphorreaktion störend beeinflusst, wenn neben Phosphor gleichzeitig Äther, Alkohol, Benzin, Chloroform, Fette und Fettsäure, Karbolsäure, Kreosot, Kupfer, Petroleum, Quecksilber, Terpentinöl und Fäulnisprodukte, wie z. B. Schwefelwasserstoff u. a. zugegen sind.

Um einerseits diese störenden Einflüsse nach Möglichkeit auszuschließen und andererseits den Phosphornachweis mit Erfolg auch dann führen zu können, wenn elementarer Phosphor in den organischen Gemengen zu unterphosphoriger und phosphoriger Säure oxydiert ist, bedient man sich der Methode von Dus-

sard - Blondlot. Das Verfahren beruht auf der Darstellung von Phosphorwasserstoff H_3P in statu nascendi durch reines phosphorfrees Zink und verdünnte Schwefelsäure. Zur Ausschaltung des störenden Schwefelwasserstoffs, der gleichzeitig bei der Wasserstoffentwicklung mitentstehen kann, wird der gebildete Phosphorwasserstoff durch ein Uförmig abgebogenes Röhren geleitet, in dem mit Kalilauge benetzte Bimssteinstückchen sich befinden. An das Uförmig abgebogene Röhren schließt sich mittelst eines Kautschukstückchens eine Lötrohrspitze an, über welche eine kleine Tüte aus Platinblech

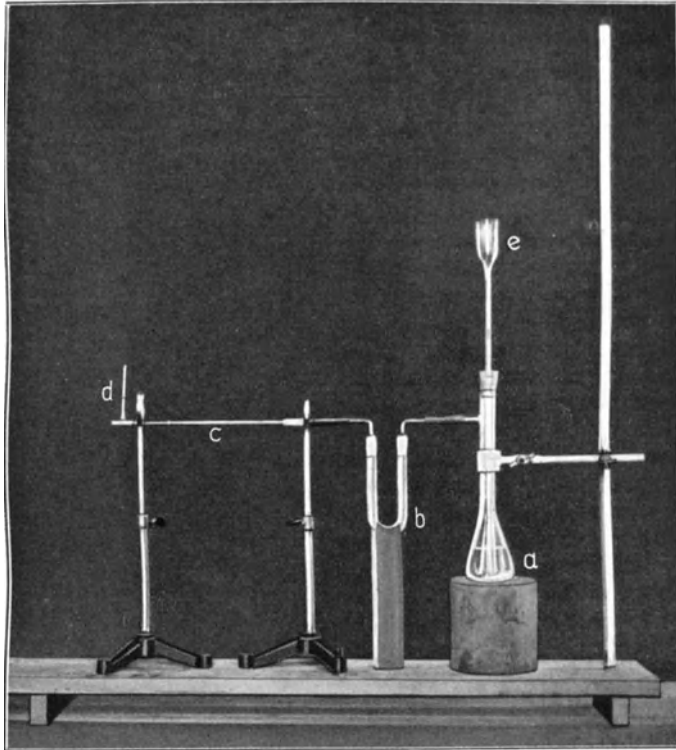


Fig. 4. Vorrichtung zum Nachweis der phosphorigen und unterphosphorigen Säure nach Dussard - Blondlot. a Kölbchen zur Erzeugung des Phosphorwasserstoffes aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure + Niederschlag des Phosphorsilbers aus dem Vorlagekölbchen e der Fig. 3; b U-Röhren mit durch Kalilauge benetzten Bimssteinen; c Lötrohr mit Platinhütchen d; e Trichter zum Einfüllen des Untersuchungsobjektes und zum Nachgießen von Schwefelsäure, Stützgabeln zur Aufnahme des Lötrohres c; Klemmschraube zum Festhalten des Kölbchens a auf dem Fußbrett; Trichter e ist durch einen Kork bis nahe auf den Boden des Kölbchens a geleitet.

gestülpt ist. Nachdem aller Sauerstoff aus dem Apparate ausgetrieben ist, ein Vorgang, der in beiläufig 15—20 Minuten abgeschlossen ist, zündet man die aus der Platinblechspitze ausströmende Wasserstoffflamme an. Bei Anwesenheit von Phosphor brennt die Flamme mit deutlich grünem Lichtschein oder zeigt einen grünen Flammenkegel. Die Flammenerscheinung wird wesentlich erhöht, wenn man über die Flamme nach Art des Versuches bei der chemischen Harmonika eine weitere Glasröhre stülpt. Es wird hierdurch eine prachtvoll grüne

Flammenwirkung erzielt. Auf diese Weise kann man noch Spuren von Phosphor, der als unterphosphorige und phosphorige Säure in den Organgemengen vorhanden war, nachweisen.

Es wurde schon früher betont, daß Schwefelwasserstoff H_2S die Flammenwirkung im Dussard-Blondlotschen Versuche stört. Zu dessen Ausschaltung ist ein Röhrchen bestimmt, das durch Kalilauge befeuchtete Bimssteinchen enthält. Neben dem Schwefelwasserstoff können aber auch noch Schwefeldioxyd SO_2 , Arsenwasserstoff H_3As , Antimonwasserstoff H_3Sb , Äther, Alkohol u. a. den Ablauf der Reaktion verhindern.

Wir bedienen uns daher nach dem Vorschlage Scheerers des durch Vorschaltung eines Kohlensäurerregers modifizierten Mitscherlichschen Apparates, wie er in Fig. 3 abgebildet ist. Hierbei wird zunächst sämtlicher Phosphor in Dampfform durch den Kohlensäurestrom in eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber eingeführt und als Phosphorsilber abgeschieden. Der entstehende schwarze Niederschlag von Phosphorsilber PAg_3 und Silber Ag wird in ein Becherglas geschüttet, wiederholt mit Wasserzusatz gewaschen und dekantiert. Der gehörig gereinigte Phosphorsilber- und Silberniederschlag wird nunmehr für den Dussard-Blondlotschen Versuch verwendet.

In einem Glaskölbchen (Fig. 4) wird durch reines Zink und verdünnte Schwefelsäure Wasserstoffgas erzeugt. Zur Reinigung vom Schwefelwasserstoff wird das Wasserstoffgas durch das U-Röhrchen geleitet, in welchem mit Kalilauge benetzte Bimssteinstückchen sich befinden. An den anderen Schenkel des Uförmig gebogenen Röhrchens ist mittelst eines rechtwinkelig abgeboenen Glasröhrchens durch ein Stückchen schwarzen Gummischlauches ein Lötrohr angeschlossen. Statt des Lötrohres kann auch ein Porzellanröhrchen verwendet werden. Über die Spitze des Lötrohres ist ein Hütchen aus Platinblech gesetzt. Wenn die Wasserstoffentwicklung in dem Apparate etwas über $\frac{1}{4}$ Stunde im Gange ist und sämtlicher Sauerstoff durch das Wasserstoffgas verdrängt wurde, wird das durch die Platinblechkappe ausströmende Wasserstoffgas angezündet. Hierauf kann der früher vorbereitete Niederschlag von Phosphorsilber durch den Trichter in das Kölbchen, in welchem die Gasentwicklung stattfindet, hineingespült werden. Wenn Phosphor in dem Untersuchungsobjekte in Form der niederen Oxydationsstufen enthalten war, so trennt sich bei Berührung mit Wasserstoff Phosphorwasserstoff ab, der mit deutlich grüner Flamme brennt. Die Flammenwirkung kann erhöht werden, wenn man, wie dies bereits oben ausgeführt wurde, über die Wasserstoffflamme eine Glasröhre stülpt. Es tritt dann ein besonders prachtvolles Grün des Lichtbildes in Erscheinung.

Ein Porzellanröhrchen zum Ableiten des mit grüner Flamme brennenden Gasgemenges oder die Platinspitze wird an Stelle einer Glasröhre benützt, um die durch Anwesenheit von Natrium im Glase störend wirkende gelbe Natriumflamme auszuschalten.

Mit Hilfe dieser kombinierten, aus dem Mitscherlich-Scheererschen und Dussard-Blondlotschen Verfahren zusammengesetzten Methode läßt sich aller Phosphor, der sowohl als elementarer Phosphor als auch als unterphosphorige und phosphorige Säure in dem Untersuchungsobjekte vorhanden ist, in seiner Gesamtheit nachweisen. Noch Spuren von Phosphor lassen sich auf diese Weise chemisch erkennen.

Blausäure.

Vergiftungen durch Zyanwasserstoffsäure NCH oder deren Salze kommen verhältnismäßig häufig vor. Die gebräuchlichste Anwendung zu Vergiftungs-

zwecken findet unter den giftigen Zyanverbindungen zweifellos das Zyankalium NCK. Doch haben auch die weniger giftigen Eisenzyanverbindungen wie z. B. das Kaliumferrozyanid, gelbes Blutlaugensalz $K_4FeC_6N_6$, und das Kaliumferrizyanid, rotes Blutlaugensalz $K_3FeC_6N_6$, zu Vergiftungen Anlaß gegeben. Ich habe einen Fall von Vergiftung durch gelbes Blutlaugensalz bei einem älteren Manne, dem die eigene Gattin in mehreren Absätzen



Fig. 5. Destilliereinrichtung zum Nachweis flüchtiger Gifte durch Einleitung von Wasserdampf in den Destillierkolben. Stativ mit Bunsenbrenner a und Kolben c zur Erzeugung des Wasserdampfes; b Drahtnetz; d Verbindungsrohr zwischen Kolben c und Destillierkolben e auf Stativ mit Bunsenbrenner; f Verbindungsrohre zwischen Destillierkolben e und Kühler g; h Vorlagekölbchen auf dem Gestell; die Glasröhrchen d und f sind mittelst durchbohrter Korke in c, e, und g eingeleitet.

von der Eisenzyanverbindung in Substanz verabfolgt hatte, zu untersuchen gehabt. Die ärztlich beobachteten, anfallsweise auftretenden Krankheitszeichen schwanden gewöhnlich in kürzester Zeit innerhalb von 1 bis 2 Tagen, um nach neuerlicher Zufuhr des Giftes in gesteigertem Maße wieder aufzutreten. In einem dieser Anfälle war der Tod eingetreten. Die chemische Untersuchung der Organe ergab die Anwesenheit von gelbem Blutlaugensalz, Kaliumeisen-

zyanür durch die Berlinerblaureaktion. Eine Probe des wässrigen Auszuges der Organe wurde filtriert, mit Salzsäure schwach angesäuert; auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung trat ein voluminöser blauer Niederschlag von Berlinerblau auf. Der Mageninhalt enthielt außer Ferrozyankalium in Lösung auch noch Blausäure. Die Gegenwart derselben wurde durch Destillation des Mageninhaltes bei Zusatz von Sodalösung im Überschusse nachgewiesen. Die im Besitze der Frau des Verstorbenen aufgefundenen Reste von Ferrozyankalium (als Lötpulver bezogen) enthielten keine Blausäure. Bei Verabreichung von Ferrozyankalium in saueren Speisen oder auch durch die Salzsäure des Magens kommt es zweifellos zur Abscheidung von Zyanwasserstoffsäure, wodurch der Tod erfolgt. Im Blute des Untersuchten wurden Spuren von Blausäure erkannt.

Zum Nachweise der Zyanwasserstoffsäure bedient man sich eines Destillierkolbens, der das Untersuchungsobjekt und die zwei- bis dreifache Menge destillierten Wassers enthält. Der Destillierkolben steht mittelst eines Röhrchens in Verbindung mit einer Kühlvorrichtung. Es handelt sich also um einen einfachen Destillationsapparat, wie er z. B. in Fig. 2 für das Mitscherlichsche Verfahren verwendet wurde. Die Fig. 5 zeigt eine kleine Abänderung der Destilliereinrichtung in der Weise, daß dem Destillierkolben ein zweiter Kolben vorgesetzt ist. Aus demselben mündet ein zweimal rechtwinkelig abgelenktes Glasrohr in den Destillationskolben bis nahe auf den Boden in die flüssige Untersuchungsmasse hinein. In dem ersten Kolben beginnt die Röhre im Halse. In den ersten Kolben kommt eine bestimmte Menge — etwa bis zur Hälfte des Gefäßes — destilliertes Wasser, welches zum Sieden erhitzt wird und als Wasserdampf in den Destillierkolben hineingelangt. Durch dieses unmittelbare Einleiten von Wasserdampf aus einem vorgesetzten Kolben in die zu untersuchende Flüssigkeit wird ein stärkeres Aufschäumen der letzteren verhütet. Das Erwärmen des ersten Kolbens bis zum Sieden des Wassers wird früher begonnen als die Erwärmung des Destillierkolbens. Erst wenn die Flüssigkeit im ersten Kolben siedet, empfiehlt es sich, auch die Flamme unter dem Destillierkolben anzuzünden. Durch das Einleiten des Wasserdampfes in den Destillierkolben wird die flüchtige Blausäure viel ausgiebiger in die Kühlvorrichtung hinübergeleitet, als ohne diese Vorrichtung. In dem Destillierkolben ist das zu untersuchende Objekt mit wässriger Weinsäure anzusäuern. Der Kühler mündet in eine Vorlage, welche ein destilliertes Wasser oder auch Kalilauge enthaltendes Kölbchen darstellt. Das Abflußrohr des Kühlers soll unter die Oberfläche der Flüssigkeit im Vorlagekölbchen einmünden. Hierdurch wird der Verlust der flüchtigen Blausäure verhütet. Das gewonnene Destillat enthält die Blausäure.

Zum Nachweise der Zyanwasserstoffsäure HCN im Destillate bedient man sich verschiedener Proben. Vor der Vornahme der Reaktionen kann man sich der Vorprobe nach Schönbein bedienen. Man befeuchtet einen schmalen Streifen von weißem Filtrierpapier mit einer frisch bereiteten alkoholischen Guajakharztlösung und mit einigen Tropfen einer wässrigen Lösung von Kupfervitriol. Diesen Filtrierpapierstreifen führt man über eine Probe des Destillates in einem Fläschchen und befestigt denselben am Halse mittelst eines gutschließenden Korkes. Bei Anwesenheit von Blausäure im Destillat tritt sofort eine deutliche Blaufärbung des präparierten Filtrierpapierstreifens auf. Noch Spuren von Blausäure können durch diese Guajakprobe angezeigt werden. Die Reaktion hat keine entscheidende Bedeutung für den Nachweis von Blausäure, weil auch andere Körper z. B. Nitrobenzol, Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure, Ozon eine gleiche Blaufärbung erzeugen. Das Fehlen von Blaufärbung ist aber bestimmend insoweit, als Blausäure in diesem Falle sicherlich im Destillate nicht vorhanden ist. Eine für die Blausäure charakteristische Reaktion ist die Liebigsche Rhodanprobe. Eine kleine Menge des Destillates wird in einer kleinen Porzellanschale mit einigen Tropfen Kalilauge + gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade langsam bis zum Eintrocknen eingedampft. Auf den ausgekühlten Rückstand bringt man einige Tropfen konzentrierter Salzsäure, bis saure Reaktion auftritt. Der Zusatz eines Tropfens von Eisenchlorid erzeugt bei Gegenwart von Blausäure eine blutrote Färbung durch Bildung von Rhodan-Eisen $\text{Fe}(\text{NCS})_3$. Diese Probe ist sehr empfindlich (1:4 000 000).

Bestens bewährt hat sich auch zum Nachweise der geringsten Menge von Blausäure die von Kobert angegebene Zyanhämoglobinprobe. Eine verdünnte Blutlösung wird durch Zusatz von einigen Körnchen roten Blutlaugensalzes beim Schütteln in braune Methämoglobinlösung umgewandelt. Man teilt diese braune Blutlösung in zwei Röhrchen und gibt in eine Probe einige Tropfen des Destillates. Bei Anwesenheit von Blausäure entsteht sofort eine hellrote Blutfärbung, die sich gegen die braune Lösung in dem Kontrollröhrchen deutlich abhebt. Wenn man das Destillat vorsichtig über die Methämoglobinlösung schichtet, so kann man an der Berührungsstelle das Auftreten eines schönen blutroten Ringes wahrnehmen. Bei der spektroskopischen Untersuchung ist in der blausäureführenden Blutlösung ein breites Absorptionsband zwischen den Fraunhoferschen Linien D und E zu erkennen. Diese Probe gestattet noch bei Verdünnungen der Blausäure von 1:3 000 000 sicher deren Nachweis zu führen.

Da sich die Blausäure unter Aufnahme von Wasser leicht in ameisen-saures Ammonium zersetzt ($\text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ \text{COO}^- \text{NH}_4$), so gelingt der Nachweis in Leichenresten nur bei verhältnismäßig frischen Objekten. Trotzdem kann man nach Exhumierungen auch mehrere Monate vom Eintritt des Todes ab mit Erfolg den Nachweis einer Zyankalivergiftung erbringen (Zillner, Autenrieth).

Wenn es sich bei dem Verdachte einer Vergiftung mit Eisenzyanverbindungen (Ferrozyankalium) um den Nachweis des Giftes handelt, so wird die Destillation des Untersuchungsobjektes nach gehöriger Zerkleinerung desselben erst durchgeführt, nachdem reichlich Sodalösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion zugesetzt worden ist. Diese Vorsicht muß man anwenden, weil sonst durch den Untersuchungsvorgang im Destillierkolben selbst bei Anwendung von schwachen Säuren, wie z. B. Weinsäure und Kohlensäure, aus dem Ferrozyankalium Blausäure abgespalten wird, die in die Vorlage hineingelangt. Der Nachweis von Blausäure ohne Zusatz von Natrium carbonicum würde nicht zur Erkennung nur des im Körper etwa vorhandenen Giftes, sondern auch des bei der Destillation entstandenen Präparates (Blausäure) führen.

Zur gewichtsmäßigen Bestimmung der Blausäure im Destillate rektifiziert man eine bestimmte Menge desselben aus einer kleinen Retorte über gepulvertem Borax, wodurch man eine von Salzsäure freie Flüssigkeit erhält. Salpetersaures Silber erzeugt in dieser einen weißen käsigen, am Lichte nicht dunkel werdenden Niederschlag von Zyan-silber AgCN . Das Zyan-silber wird in einem spitz zulaufenden Probierrglase gesammelt, durch Aufgießen von Wasser wiederholt gewaschen und in ein gewogenes Porzellanschälchen gespült, wo es bei 100°C gut getrocknet wird. Hierauf bestimmt man das Gewicht des abgetrennten Zyan-silbers. 100 Teile AgCN entsprechen = 20,15 Teilen HCN .

Man kann die Blausäure auch mittelst Silbernitratlösung nach Liebig aus schwach alkalischer Zyankalilösung titrimetrisch bestimmen. Ein abgemessenes Volumen des Destillates wird mit Kalilauge in schwachem Überschusse versetzt, worauf einige Tropfen Natriumchloridlösung zugemischt werden, um die Umsetzung des Silberzyanides durch das vorherrschende Alkali in schwarzes Silberoxyd zu verhindern. Man titriert nun mit $\frac{1}{10}$ Normalsilbernitratlösung, bis sich das ausgeschiedene, weiße Zyan-silber nicht mehr löst bzw. eine weiße Fällung von Chlorsilber sich erhält. Die Titration wird auf einer schwarzen Unterlage durchgeführt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normal- AgNO_3 = 0,005396 HCN .

Die übrigen Giftstoffe, welche durch Destillation des mit Weinsäure angesäuerten Organbreies erhalten werden, sollen nachstehend nur insoweit charakterisiert werden, als dies für die Identifizierung notwendig erscheint.

Azeton $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ gibt die Liebensche Jodoformprobe, welche beim Alkoholnachweis näher erörtert werden wird; zum Unterschied vom Alkohol erhält man bei Gegenwart von Azeton die Jodoformreaktion, auch wenn man statt Kali- oder Natronlauge Ammoniak verwendet. Das Azeton ist eine farblose, bei 56° C siedende, pfefferminzartig riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die durch Oxydation in Essigsäure und Kohlensäure zerfällt:



Äther, Schwefeläther, Äther sulfuricus, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$, ist eine farblose, angenehm riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, welche Fette, Öle und Harze leicht löst. Ätherdampf ist leicht entzündlich. und wirkt auf der Haut abkühlend.

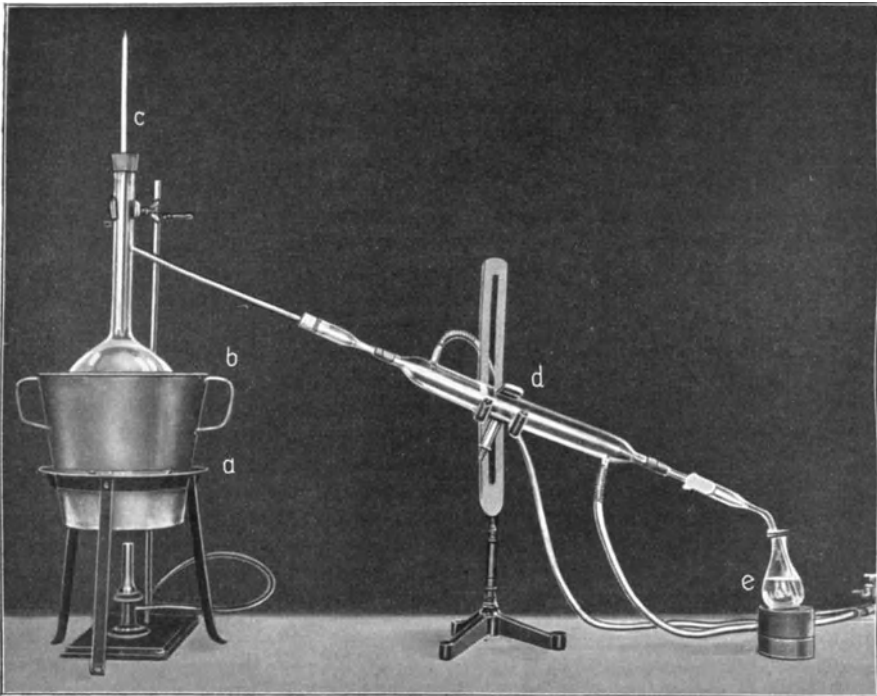


Fig. 6. Destilliervorrichtung mit schrägem Liebig'schen Kühler zum Nachweis flüchtiger Gifte. a Kochtopf mit Destillierkolben b, in welchen das z. B. mit Weinsäure angesäuerte Untersuchungsobjekt gelangt; c Thermometer; d Liebig'scher Kühler auf Fuß; e Vorlagekölbchen zur Aufnahme des Destillates.

Alkohol. Bei Vergiftungen mit Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ kann das Gift sowohl aus dem Gehirn, als namentlich aus Blut, Leber, Nieren und Harn durch Destillation erhalten werden. Auch aus dem Mageninhalt und aus dem Inhalte des Dün- und Dickdarmes ist der Alkohol zum chemischen Nachweis durch Destillation erhältlich. Die in Fig. 6 enthaltene Destillationsvorrichtung ist für den Nachweis des Alkohols aus Organgemengen geeignet. Das Objekt wird mit Weinsäure leicht angesäuert, fein zerkleinert und mit Wasser verdünnt, bevor es in den Destillierkolben gebracht wird.

Der Alkohol wird an seinem Geruch, an seiner leichten Brennbarkeit und durch die von Lieben empfohlene Jodoformprobe erkannt. Die letztere, außerordentlich empfindliche Reaktion ist in der Weise auszuführen, daß in einem Röhrchen aus Glas eine geringe Menge des erhaltenen Destillates mit wenig Kalilauge und Jod (eine wässrige konzentrierte Jod-Jodkalilösung) bis zur gelbbraunen Färbung versetzt wird. Schon nach kürzester Zeit entwickelt sich der charakteristische Geruch nach Jodoform, und bei Gegenwart etwas reichlicherer Alkoholmengen im Destillate bildet sich zunächst eine leichte staubige Trübung, die sich zu einem gelben kristallinischen Niederschlag verdichtet und als Bodensatz abscheidet. Der gelbe Niederschlag kann mikroskopisch untersucht werden; er ist durch sein blättriges Gefüge ausgezeichnet. Es läßt sich noch der Äthylalkohol in einer Verdünnung von 1 : 2000 nach dieser Reaktion erkennen. Der Ablauf derselben ist aus folgender Gleichung zu ersehen: $C_2H_5-OH + 8 J + 6 KOH = CHJ_3 + H-COOK + 5 KJ + 5 H_2O$.

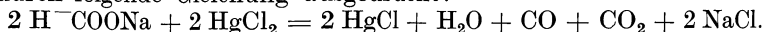
Azeton liefert die gleiche Probe.

In einem Vergiftungsfall bei einer 41jährigen Frau habe ich in allen Teilen des Gehirnes, und zwar ziemlich reichlich in der Gehirnrinde, weniger reichlich im weißen Gehirnmantel, reichlicher in den zentralen Ganglien, in der Brücke und in den Gehirnstielen, in dem verlängerten Marke, im Kleinhirn Alkohol mittelst der Jodoformprobe nachweisen können. Auch in dem Blute, in dem Lungengewebe, in dem Schleim der Luftröhre und der Luftröhrenäste, in dem Mageninhalt, in der Magenwand, im Inhalt des Zwölffingerdarmes, im Inhalte des Dünn- und Dickdarmes und in der Dünn- und Dickdarmwand, in der Leber, in der Galle, in der Bauchspeicheldrüse, in der Milz, in den Nieren, in 20 ccm Harn, in der Gebärmutterwand und in dem linken Eierstock ist der Alkohol nachzuweisen gewesen. —

In einem zweiten Falle einer akuten Vergiftung mit Methylalkohol bei einem 28-jährigen Mann sind in sämtlichen oben näher aufgeführten Organen und außerdem noch in der Herzwand, in der Stammuskulatur, in der Schilddrüse, im Hoden samt Nebenhoden und im Harn nicht unerhebliche Mengen nachgewiesen worden.

Zum Nachweis des Methylalkohols CH_3-OH , auch Holzgeist genannt, destilliert man das Untersuchungsobjekt im Destillierkolben am besten durch Einleiten von Wasserdampf aus einem vorgesetzten Kolben, nachdem man leicht mit Weinsäure angesäuert hat. Durch fraktioniertes Auffangen des Destillates namentlich bei Vermengung mit Äthylalkohol erhält man den Methylalkohol bei einer Temperatur von etwa 60–67° C. Der Holzgeist ist schon an seinem eigentümlichen stechenden Geruche zu erkennen. Durch Oxydation eines Teiles des Destillates mittelst glühender Kupferspiralen entsteht aus dem Methylalkohol Formalin, welches mit Anilin eine weißliche Trübung oder Fällung liefert. Noch bei Anwesenheit von 1 : 20000 Formalin ist der Nachweis desselben zu führen. Nach Marquis läßt sich Formalin auch mit der zum Morphinnachweis empfohlenen Probe erkennen, indem man einige Tropfen der formalinhaltigen Flüssigkeit mit 1 bis 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und einige Kriställchen von reinem Morphin hinzusetzt. Bei Gegenwart von Formalin tritt eine prächtige rotviolette Färbung auf. Nach Wolff kann der Methylalkohol auch durch Chromsäure zu Formaldehyd oxydiert und mit Anilin nachgewiesen werden.

Ameisensäure $H-COOH$ ist eine stechend riechende, auf der Haut blasenziehende Flüssigkeit, welche stark reduzierend wirkt, da sie leicht zu Kohlendioxyd verbrennt: $H-COOH + O = CO_2 + H_2O$. Aus Silberlösungen fällt sie metallisches Silber als schwarzen Niederschlag, aus Merkurichloridlösungen weißes Merkurchlorid. Der Vorgang der letzten Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Ammoniak NH_3 ist ein natürlicher Bestandteil der Leichenzersetzungsprodukte. Zum Nachweis einer Ammoniakvergiftung sind daher nur größere Mengen des Giftes verwertbar. Ammoniak verbreitet einen stechenden Geruch

Seine Dämpfe bräunen befeuchtetes Kurkumapapier und färben rotes Lackmuspapier blau. Neßlers Reagens (10 g Quecksilberjodid HgJ_2 + 5 g Kaliumjodid KJ + 20 g Ätznatron NaOH + 100 g Wasser H_2O) zeigt Spuren von Ammoniak und dessen Salzen durch Braunfärbung oder Trübung an. Es bildet sich hierbei

Oxydimerkuriammoniumjodid $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2\text{J}$. Im Überschusse von Ammoniaksalzen ist die Trübung oder Fällung löslich.

Amylnitrit $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^-\text{NO}$ ist eine gelbliche, bei 98°C siedende Flüssigkeit, welche fruchtartig riecht und eingeatmet Blutandrang zum Kopfe verursacht.

Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, Aminobenzol, Phenylamin. Dasselbe stellt eine farblose, sich an der Luft bräunende, giftige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche dar; es ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser wenig löslich. Es wird durch Reduktion aus Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ mit Zink und Salzsäure, ferner mit Schwefelammonium gewonnen; im letzteren Falle wirkt der Schwefelwasserstoff reduzierend. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$. Das Anilin ist selbst in sehr verdünnten Lösungen nachweisbar durch die vorübergehende tiefviolette Färbung mit Chlorkalklösung, sowie durch Blaufärbung mit konzentrierter Schwefelsäure und Kalium bichromicum. Ein Fichtenholzspan wird bei der Gegenwart von geringsten Mengen Anilin gelb gefärbt.

Benzin, Benzinum Petrolei besteht aus einem Gemenge von Hexan und Heptan C_6H_{14} und C_7H_{16} , destilliert bei 70 bis 90°C und löst sich in 5 bis 6 Teilen Weingeist. Nicht zu verwechseln mit Benzol C_6H_6 , welches sich schon in einem halben Teile Weingeist löst und in der Kälte leicht erstarrt.

Benzoessäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ besteht aus großen, glänzenden, schwach aromatisch riechenden Blättern, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter und reichlich in Alkohol und Äther löslich sind. Aus neutraler Lösung von benzoesauren Salzen fällt Ferrichlorid rötlichgelbes Ferribenzoat aus $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe}$.

Brom Br färbt Stärkekleister orange.

Chlor Cl bläut Jodkaliumstärkekleister, in dem es im freien Zustande aus Jodkalium Jod frei macht.

Chloralhydrat $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$. Das aus dem Organbrei erhaltene Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abscheiden des Äthers im Scheidetrichter läßt man den Äther in einer Abdampfschale verdunsten. Der Rückstand wird in einem Röhrchen mit Kalilauge versetzt und gekocht, wobei Chloroform und ameisensaures Kalium entstehen: $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{KOH} = \text{CHCl}_3 + \text{HCOOK} + \text{H}_2\text{O}$. Das Chloroform wird nach der Hofmannschen Probe durch Kochen von alkoholischer Kalilauge + Anilinum purum (1 bis 2 Tropfen) + chloroformhaltigem Objekt an dem Auftreten von Isozyannitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ erkannt.

Chloroform CHCl_3 . Zum Nachweise des Chloroforms bedient man sich einer Destilliereinrichtung, wie sie bereits für das Mitscherlichsche Verfahren oder zum Nachweise der Blausäure angegeben wurde. Man kann aber auch einen Destillationsapparat mit schrägem Kühler verwenden, wie er in Fig. 6 dargestellt ist. Die Erwärmung des Destillationskolbens erfolgt hier im Wasserbade. Ein durch den Hals des Kolbens eingeführtes Thermometer gestattet eine genaue Ablesung der im Kolbeninnern herrschenden Temperatur. Zur besseren Durchlüftung des Kolbeninhaltes kann man in den Destillierkolben einen Wasserdampfstrom einleiten, der in einem vorgesetzten Kolben erzeugt wird, wie dies aus Fig. 5 zu ersehen ist. Das Untersuchungsobjekt wird vor der Einfüllung in den Destillierkolben gehörig zerkleinert, mit der dreifachen

Menge destillierten Wassers versetzt und einigen Tropfen Weinsäure übergossen. Das Kölbchen, welches als Vorlage dient und zur Aufnahme des Destillates bestimmt ist, enthält destilliertes Wasser, in welches der Kühler eintaucht.

Das Destillat wird nach Hoffmann in der Weise untersucht, daß eine Probe desselben mit einigen Tropfen Anilinum purum und alkoholischer Kalilauge in einem Röhrchen erwärmt wird. Bei Anwesenheit von Chloroform tritt alsbald ein außerordentlich charakteristischer, stechender Geruch nach Isonitril oder Isozyanphenol auf. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung $\text{CHCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3 \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NC} + 3 \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Es läßt sich noch bei einer Verdünnung von 1:60000 Chloroform im Destillate nachweisen.

Als geeignetste Untersuchungsobjekte für den Chloroformnachweis bei Vergiftungen haben sich das Gehirn und das Blut erwiesen. Auch in den Lungen habe ich bei akuter Wirkung das Chloroform leicht nachweisen können. Selbst im Harne läßt sich unverändertes Chloroform durch die Destillation auffinden. Aus faulenden Organen wurde nach mehr als einem Jahre in den in Glasgefäßen verwahrten Leichenresten Chloroform chemisch nachgewiesen.

Essigsäure CH_3COOH und deren Salze entwickeln, mit Schwefelsäure erhitzt, den charakteristischen Geruch nach Essigsäure; Alkohol erzeugt in diesem Gemisch einen deutlich blumenartigen Geruch nach Äthylazetat, Essigäther, Essigsäureäthylester $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{C}_2\text{H}_5$.

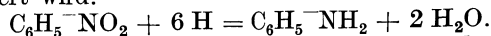
Jodoform CHJ_3 wird durch die Liebensche Probe erkannt, wie sie beim Alkohol- und Azetonnachweis beschrieben wurde. Jodoform gibt auch die Isozyannitrilreaktion.

Kampfer und Kampferarten, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ bilden meist farblose Kristalle, seltener Flüssigkeiten von eigentümlichem Geruche. Sie sind hydrozyklische Verbindungen.

Karbolsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Phenol, wird in wässriger Lösung mit Ferrisalzen violett gefärbt. Bromwasser fällt selbst aus sehr verdünnten, wässrigen Lösungen gelbweißes Tribromphenol $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$.

Lysol ist ein Gemenge von durch Seifenzusatz erhöht löslichen Kresolen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_3)$, von denen es 50% enthält. Lysol ist ein sehr energisches Desinfektionsmittel und bildet eine Lösung von Teerölen in neutralen Seifen. Es ist eine braune, klare, dicke, aromatisch riechende, ölarartige Flüssigkeit von 1,038 bis 1,042 spez. Gewicht. Rotes Lackmuspapier wird blau gefärbt. Eine verdünnte Lösung des Lysols wird durch Eisenchloridlösung violett gefärbt.

Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, künstliches Bittermandelöl, Mirbanöl, wird durch Destillation mit und ohne Wasserdampfeinleitung, wie dies die Figg. 5, 2 und 6 darstellen, aus dem zerkleinerten, mit destilliertem Wasser verdünnten und mittelst Weinsäure leicht angesäuerten Organbrei im Destillate als tropfenförmig am Boden sich sammelnde, gelbe, ölige Flüssigkeit erhalten. Zum Nachweise des Nitrobenzols versetzt man eine Probe des Destillates in einem Glasröhrchen mit einem Stückchen Zink und Salzsäure, wobei durch Einwirkung des entstehenden Wasserstoffes das Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ in Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ reduziert wird.



Wenn der Geruch nach Bittermandelöl verschwunden ist, filtriert man durch ein mit Wasser benetztes Filter und macht das Filtrat durch Kalilauge alkalisch. Diese alkalische Flüssigkeit wird mit Schwefeläther ausgeschüttelt. Nach Abtrennung des Äthers von der wässrigen alkalischen Flüssigkeit im Scheidetrichter läßt man den Äther in einer offenen Abdampfschale sich verflüchtigen. Der Rückstand dient zum Nachweis des Anilins, welches, in wenigen Tropfen Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, einen frischen Span von

Fichtenholz lebhaft gelb färbt (Empfindlichkeit 1 : 500 000). Wenn man einen Teil des vom Ätherrückstand zurückbleibenden Anilins mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Körnchen Kalium bichromicum oxydiert, tritt eine vorübergehende Blaufärbung auf. Eine geringe Menge des anilinhaltenen Rückstandes mit alkoholischer Kalilauge und 2 Tropfen Chloroform erwärmt, gibt bei Gegenwart von Anilin das penetrant riechende Isozyannitrid $C_6H_5^-NC$. Das Nitrobenzol wird auch als Abortivmittel verwendet.

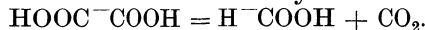
In einem solchen Falle bei einer 27jährigen Frau habe ich das Nitrobenzol im Magen- und Darminhalt, in der Leber, Milz und im Blute nachweisen können. Das Blut war von auffällig brauner Farbe und enthielt Methämoglobin. Auch die Fruchthüllen der 3 Monate alten Frucht, das Fruchtwasser und das Blut aus der Nabelschnur des Embryo enthielten Nitrobenzol in nachweisbarer Menge.

Nitroglycerin $C_3H_5(NO_2)_3$ ist eine farb- und geruchlose, dicke, sehr giftige, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, welche beim plötzlichen Erhitzen auf $200^\circ C$ oder durch Schlag und Stoß leicht explodiert.

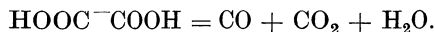
Öle (ätherische Öle) sind ein Gemenge von Aldehyden, Alkoholen, Estern, Phenolen u. dgl. Sie werden aus den Organen wegen ihrer leichten Flüchtigkeit durch Destillation im Wasserdampf nach Ansäuern mit Weinsäure erhalten. Die Ansäuerung geschieht, um die Verseifung möglichst zu verhüten. Die ätherischen Öle machen Papier und Zeug vorübergehend durchscheinend, sind in Alkohol, Äther, Chloroform und fetten Ölen leicht löslich und brennen mit rußender Flamme; sie entstammen dem Pflanzenreich und verleihen den Pflanzen den eigenen meist spezifischen, sehr scharfen Geruch. Durch Oxydation an der Luft verharzen sie oder sie verwandeln sich in Säuren. Die sauerstofffreien ätherischen Öle bestehen fast ausschließlich aus Terpenen von der Formel $C_{10}H_{16}$, die hydrozyklische Verbindungen darstellen. Hierher gehören das Bernsteinöl (Oleum succini), Pomeranzenblütenöl (Oleum florum aurantii), Sadebaumöl (Oleum sabinæ), Terebinthöl (Oleum terebinthinae), Wacholderbeeröl (Oleum juniperi) u. a. — Die sauerstoffhaltigen ätherischen Öle sind vornehmlich Gemenge von Aldehyden, Alkoholen, zusammengesetzten Äthern, Kampferarten, Phenolen u. dgl. und enthalten meist auch Terpene. In diese Gruppe sind zu rechnen das Nelkenöl (Oleum caryophyllorum), Pfefferminzöl (Oleum menthae piperitæ), Thymianöl (Oleum thymi), Zitronenöl (Oleum citri) u. a. — Schwefelhaltige ätherische Öle, Verbindungen der Alkoholradikale mit Schwefel S oder mit der einwertigen Rhodanatomgruppe NCS, sind z. B. das Senföl (Oleum sinapis), Knoblauchöl (Oleum allii), Zwiebelöl (Oleum cepae). Die beiden letzteren Öle enthalten Schwefelallyl

$C_3H_5^-S^-C_3H_5$ und $C_3H_5^-S^-S^-C_3H_5$,
das Senföl Schwefelzyanallyl $C_3H_5^-CNS$.

Oxalsäure $HOOC^-COOH$ kommt in vielen Pflanzen als saures Kaliumsalz, aber auch im Harne des Menschen als Kalziumoxalat vor. Die Oxalsäure zerfällt beim raschen Erhitzen in Kohlendioxyd und Ameisensäure:



Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser:



Zum Nachweis der Oxalsäure wird das durch Destillation der Organgemenge gewonnene Destillat auf dem Wasserbade eingeengt, der Trockenrückstand mit absolutem Alkohol wiederholt ausgezogen, der alkoholische Auszug filtriert, verdunstet und nochmals in Alkohol aufgenommen. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und mit reichlichen Mengen Kalkwasser versetzt. Um eine Fällung von phosphorsauren Erden zu verhüten, wird Essigsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt. Gibt man nun reichlich Chlorammonium hinzu, so bleibt nur das Kalziumoxalat ungelöst.

Nach der Extraktion des eingedampften Destillates mit Alkohol wird eine solche mit Wasser angeschlossen, um die etwa vorhandenen oxalsauren Alkalien zu erhalten. Die Rückstände der in Wasser gelösten Salze werden mit verdünnter Salzsäure digeriert, um vorhandenes oxalsaures Kalzium in Lösung zu bringen. Die erhaltenen Lösungen dampft man dann zur Trockne ein und entzieht dem Rückstande die Oxalsäure durch Alkohol, der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert wurde. Die weitere Behandlung deckt sich mit der oben beschriebenen des alkoholischen Auszuges.

Die mikroskopische Untersuchung des Niederschlages von Kalziumoxalat zeigt die bekannten oktaedrischen Kristalle. Erwärmt man eine kleine Menge des trockenen Niederschlages mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Glasröhrchen mit enger Öffnung, so entsteht aus der abgeschiedenen Oxalsäure unter Aufschäumen der Flüssigkeit Kohlensäure und Kohlenoxyd; leitet man das entstandene Gas in ein Röhrchen mit Kalkwasser, so scheidet sich kohlenaurer Kalk in Form eines weißen Niederschlages ab. — Wird eine andere Probe des Salzes mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium gekocht, so entsteht unlösliches Kalziumkarbonat und lösliches oxalsaures Natrium, welches abfiltriert nach Übersättigen des Filtrates mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorkalzium wiederum Kalziumoxalat ausfallen läßt. Tropft man in die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung von oxalsaurem Natrium eine rote Kaliumpermanganatlösung, so wird diese sofort entfärbt.

Zur quantitativen Bestimmung der Oxalsäure kann man das Gewicht der gesammelten, auf dem Filter getrockneten Niederschläge von Kalziumoxalat feststellen. Das bei 100° C getrocknete oxalsaure Kalzium hat die Formel $C_2O_4Ca + H_2O$. Daraus läßt sich auch die Menge der Oxalsäure berechnen. Es läßt sich aber auch mit einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt die Oxalsäure titrimetrisch bestimmen, wenn man eine bestimmte Menge des Kalziumniederschlages in verdünnter Salzsäure auflöst.

Petroläther besteht aus Pentan und Hexan (C_5H_{12} und C_6H_{14}) und ist eine bei 50 bis 70° C destillierende, farblose Flüssigkeit.

Salizylsäure $C_6H_4(OH)COOH$ bildet farblose Nadeln, welche in 450 Teilen kalten Wassers, in Alkohol und Äther löslich sind. Wässrige Lösungen der Salizylsäure und deren Salze werden durch Ferrichloridlösung violett gefärbt.

Salzsäure HCl wird durch salpetersaures Silber nach Zusatz von etwas Salpetersäure als Silberchlorid $AgCl$ in Form eines weißen käsigen Niederschlages gefällt. $HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$. Der Niederschlag ist in Ammoniak leicht löslich, nicht aber in Salpetersäure. Die freie Salzsäure wird nachgewiesen, wie dies für die Erkennung der freien Schwefelsäure und Salpetersäure bei den dialysierbaren Giftstoffen geschildert wurde.

Schwefelkohlenstoff CS_2 ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 46° C siedende Flüssigkeit, welche sehr leicht entzündlich ist und mit bläulicher Flamme brennt: $CS_2 + 6O = CO_2 + 2SO_2$. Der Dampf ist sehr giftig, mit Sauerstoff gemengt explodiert der Dampf schon durch glimmende Körper. Der Schwefelkohlenstoff löst Schwefel, Phosphor, Brom, Jod, Harze, fette Öle und mischt sich mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnisse, nicht aber mit Wasser.

Schwefelwasserstoff H_2S ist ein farbloses, giftiges, nach faulen Eiern riechendes Gas, welches mit blauer Flamme brennt: $H_2S + 3O = H_2O + SO_2$. Mit den meisten Metallen bildet es unlösliche Sulfide, welche an ihrer Farbe unterschieden werden können. Die Sulfide entwickeln mit Säuren Schwefelwasserstoff, welcher durch seinen Geruch und durch die Schwärzung von mit Bleisalzlösungen getränkten Filtrierpapierstreifen erkannt wird. Nitroprussidnatrium $Na_2Fe(NO)C_5N_5$ färbt selbst die verdünntesten Lösungen der Metallsulfide prachtvoll violett.

Thymol $C_6H_3(OH)(CH_3)(C_3H_7)$, Thymiankampfer, bildet farblose, bei 51° C schmelzende Kristalle von thymianartigem Geruch.

III. Untersuchung der Pflanzen-Alkaloide.

Zum Abscheiden der Pflanzenbasen aus Organgemengen sind verschiedene Verfahren in Verwendung. Die von Otto verbesserte Methode von Stas, welche als Stas-Ottosches Verfahren allgemeiner bekannt geworden ist, bedient sich zur Extraktion der Pflanzengifte des angesäuerten Alkohols. Das schließlich erhaltene, wässrige Extrakt wird zunächst als saure Lösung mit Äther und hierauf nach Alkalizusatz abermals mit Äther und die ammoniakalische Flüssigkeit endlich mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Die saure Ätherausschüttelung enthält: Digitalin, Kantharidin, Kolchizin, Pikrotoxin, geringe Mengen von Veratrin und Spuren von Atropin, Bruzin, Strychnin, u. a. Die alkalische Ätherausschüttelung birgt: Akonitin, Bruzin, Delphinin, Digitalin, Emetin, Hyoszyamin, Kodein, Kolchizin, Koniin, Narkotin, Nikotin, Papaverin, Physostigmin, Strychnin, Thebain und Veratrin. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit geht in den Amylalkohol Morphin und Narzein über.

Bei der Methode von Dragendorff wird zur Extraktion der Alkaloide mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser verwendet. Nach Reinigung mit Alkohol erhält man schließlich eine saure wässrige Flüssigkeit, welche der Reihe nach zuerst 1. mit Petroläther, 2. mit Benzol, 3. mit Chloroform und 4. mit Amylalkohol ausgeschüttelt wird. Hierauf wird die wässrige Lösung mit Ammoniak übersättigt und danach die schwach alkalische Flüssigkeit in der gleichen Reihenfolge, 5. mit Petroläther, 6. mit Benzol, 7. mit Chloroform und 8. mit Amylalkohol neuerlich ausgeschüttelt. Die rückständige, wässrige ammoniakalische Flüssigkeit wird zum Schlusse mit Gips verrieben, auf dem Wasserbade getrocknet und im trocknen Zustande mit 9. Chloroform extrahiert. In der sauren Petrolätherausschüttelung Nr. 1 ist enthalten: Akonitin, Äther, Benzoesäure, Helleborin, Kampfer, Kapsizin, Kardol, Öle, Pikrinsäure, Piperin, Salizylsäure, Ester der Salizyl-, Benzoe- und Zimtsäure, Guajakol, Kresol, Naphthol u. a.

Die saure Benzolausschüttelung Nr. 2 führt: Aloetin, Anemonin, Brenzkatechin, Delphinoidin, Digitalin, Elaterin, Gratiolin, Hydrastin, Hydrochinon, Kantharidin, Karyophyllin, Kaskarillin, Koffein, Kolozynthein, Kubebin, Malakin, Neurodin, Piperin, Populin, Resorzin, Salophen, Santonin, Strophanthin, Thermodin, Veratrin, Benzoe- und Salizylsäure, Pikrin- und Chrysaminsäure.

Die saure Chloroformausschüttelung Nr. 3 nimmt auf: Adonidin, Äskulin, Analgen, Antifebrin, Aspidospermin, Chelidonin, Cinchonin, Cinchonidin, Cinchotenin, Cinchotenidin, Digitalein, Helleborin, Hydrastinin, Hypoquebrachin, Jervin, Kolchizin, Kolozynthin, Konvallamarin, Kryptopin, Lykakonitin, Myoktonin, Narzein, Papaverin, Pereirin, Pikrotoxin, Quebrachin, Quebrachamin, Saponin, Solanidin, Syringin, Theobromin, Gelseminsäure u. a.

Die saure Amylalkoholausschüttelung Nr. 4 enthält: Aloin.

Die ammoniakalische Petrolätherausschüttelung Nr. 5 löst: Anilin, Antipyrin, Chinolin, Kairin, Koniin, Lobelin, Nikotin, Phenokoll, Pikolin, Piperidin, Pyridin, Thallin, Ortho- und Paratoluidin, Spartein; Akonitin, Bruzin, Chinamin, Chinin, Delphinin, Emetin, Geißospermumalkaloide, Gelseminin, Hydrochinin, Konthadrin, Nepalin, Oxyakanthin, Quebrachoalkaloide, Strychnin, Veratrin, sowie endlich die Leichenzersetzungsabkömmlinge: Äthyl-, Di- und Triäthylamin, Amyl- und Diamylamin, Propylamin, Methyl-, Di- und Trimethylamin.

Die Benzolausschüttelung Nr. 6 entzieht: Antipyrin, Atropin, Akonitin, Apomorphin, Cinchonaamin, Delphinoidin, Eseridin, Hyoszyamin, Jaborin, Kodein, Kokain, Konchinin, Lykoktonum, Narkotin, Pilokarpin, Pilokarpidin, Physostigmin, Sabadilin, Äthyl- und Methylstrychnin, Taxin, Thebain, Thallin, Ephedrin und Pseudephedrin in geringen Mengen.

Die alkalische Chloroformausschüttelung Nr. 7 extrahiert: Analgen, Berberin, Cinchonin, Cinchonidin, Morphin in geringen Mengen, Narzein, Papaverin.

Die ammoniakalische Amylalkoholausschüttelung Nr. 8 nimmt auf: Cholin, Gallanol, Konvallamarin, Morphin, Narzein, Salizin, Saponin, Senegin, Solanin, Urethan, Zytisin,

Der Chloroformauszug aus dem trockenen Gipsbrei Nr. 9 enthält Kurarin.

Kippenberger verwendet zur Auslaugung der Pflanzengiftstoffe eine Glycerin-Gerbsäurelösung (10 g Gerbsäure und 1 g Weinsäure auf 100 ccm Glycerin mit oder ohne Wasserzusatz). Zur Ausschüttelung zunächst der saueren Flüssigkeit bedient sich Kippenberger zuerst des Petroläthers und dann des Chloroforms. Die hierauf durch Alkalihydroxydlösung schwach alkalisch gemachte wässrige Flüssigkeit wird der Reihe nach mit Chloroform, alkoholhaltigem Chloroform und einer Chloroform-Äthermischung ausgeschüttelt.

Hilger extrahiert das zerkleinerte Untersuchungsobjekt mit weinsäurehaltigem Wasser und bereitet durch Untermengung mit gebranntem Gips einen festen Gipsbrei. Diese saure Gipsmasse wird im Apparate nach Soxhlet oder in jedem gewöhnlichen Glaskolben mit Rückflußkühler in Äther extrahiert. Die rückständige saure Gipsmasse wird hierauf nach Verdunstung des Äthers mit einer konzentrierten wässrigen Sodalösung alkalisch gemacht, getrocknet und hierauf abermals der Ätherextraktion im Soxhletschen Apparate oder in einem Kolben mit Rückflußkühler unterworfen. Aus der saueren Gipsmasse gehen in Äther die in die erste Ausschüttelung nach Stas - Otto übertretenden Alkaloide und Glykoside und aus dem alkalischen Gipsbrei die in der Phase 2 nach Stas - Otto gelösten Pflanzenbasen einschließlich des Morphins und des Narkotins über.

In mehr als 20jähriger Tätigkeit mit dem häufigen Nachweis von Pflanzenbasen sowohl zu Versuchszwecken als in kriminellen Fällen beschäftigt, habe ich ein Verfahren zur Darstellung und Auffindung der verschiedensten Pflanzenalkaloide in Anwendung gebracht, welches der Hauptsache nach schon in meiner ersten Strychninarbeit vom Jahre 1893 enthalten ist. Im Jahre 1911 gelegentlich der Karlsruher Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte konnte ich weiters über eine Vervollständigung der Methode berichten, wonach sich das Verfahren auch bei mehreren Untersuchungen von Leichenteilen zur Feststellung der Anwesenheit von Morphin bewährt hatte.

Mit Rücksicht darauf, daß viele der gebräuchlichsten Pflanzenalkaloide, wie z. B. Strychnin, Morphin, Atropin u. a. zu den heftigsten bekannten Giften überhaupt zählen und daher in verhältnismäßig sehr kleinen Gaben schon die schwersten Vergiftungserscheinungen mit nachfolgendem Tode auslösen können, ist die Aufgabe des Chemikers besonders mühsam und schwierig, um meist aus vielfach verunreinigten organischen Gemengen die geringsten, noch eben gewichtsmäßig darstellbaren Pflanzengifte so rein darzustellen, daß die notwendigen Reaktionen zu deren Identifizierung mit Sicherheit ausgeführt werden können. Oft gelingt es nur wenige Zentigramme, ja selbst Milligramme der Substanz aufzufinden, welche in dem Gesamtgewicht des menschlichen Körpers von 60 bis 80 kg verteilt sind. Ist es nun dabei — vielleicht durch den Brechakt oder durch die eingeleiteten ärztlichen Maßnahmen und endlich durch die begonnene Ausscheidung des Giftes aus dem Körper mit den Exkreten und Sekreten — zu einer Entfernung des größeren Teiles des Giftstoffes gekommen, so wächst die Schwierigkeit des Giftnachweises ganz erheblich. Es ist begreiflich, daß unter solchen Verhältnissen trotz sicherer Giftwirkung die chemische Untersuchung gelegentlich kein zustimmendes Ergebnis zutage fördert. Namentlich bei teilweiser oder vollständiger Zersetzung eines Giftes im Organismus ist ein solcher Ausgang zu befürchten. Es ist daher not-

wendig, während des ganzen Verlaufes der Untersuchung sich jederzeit gegenwärtig zu halten, daß nur unter strengster und gewissenhafter Beobachtung aller Forderungen einer gewichtsmäßig durchzuführenden Analyse ein befriedigendes Resultat zu gewärtigen ist. Die geringsten Verluste, welche bei den Reinigungsmaßnahmen im allgemeinen nur schwer vollständig zu vermeiden sind, können schon den Ausgang der Untersuchung in Frage stellen. Jedes übereilte Hasten und unüberlegte Drängen, um rasch zu einem Ergebnisse zu gelangen, ist von Schaden und führt sicher zu oft unausbesserlichen Mißerfolgen. Gerade die Alkaloiduntersuchungen erweisen sich erfahrungsgemäß in der Regel äußerst zeitraubend und beanspruchen eine meist täglich mehrstündige Beschäftigung für gewöhnlich nicht unter 3 bis 4 Wochen. Man muß sich dessen beim Angehen einer solchen Arbeit stets bewußt sein und die nötige Zeit verfügbar haben, wenn man zu einem brauchbaren Ergebnisse gelangen will.

Das von mir geübte Verfahren ist zwar nicht unkompliziert; bei genauer Beachtung des vorgezeichneten Weges gestattet es aber eine so befriedigende Reindarstellung der kristallinisch gewinnbaren Alkaloide, daß die Identitätsreaktionen ohne Schwierigkeit durchgeführt werden können. Die verschiedenen Phasen des Untersuchungsganges bei der Isolierung der Pflanzengifte setzen sich aus folgenden einzelnen Vorgängen zusammen:

1. Extraktion und Auslaugung der feinst zerkleinerten organischen Massen in destilliertem Wasser, das mit Essigsäure angesäuert wurde, in ausgiebigster Weise.

2. Filtrieren des wässerigen, sauren Auszuges und Destillieren unter vermindertem Druck (Vakuumdestillation) bis auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Voluminhaltes; Eindampfen des durch Vakuumdestillation eingedickten, sauren Extraktes auf dem Wasserbade bei gelindem langsamem Erwärmen bis zur Sirupkonsistenz.

3. Fällung des eingedickten Rückstandes durch möglichst wasserfreien Alkohol unter fortwährendem Umrühren der alkoholischen Flüssigkeit.

4. Filtrieren des sauren alkoholischen Auszuges und Destillieren unter vermindertem Druck.

5. Fällung des nach Abdestillieren des Alkohols gewonnenen, mit Wasser versetzten filtrierte sauren Rückstandes durch essigsäures Blei und Ausscheidung des überschüssigen Bleies im Filtrate durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

6. Abfiltrieren des Niederschlages von Bleisulfid und Destillieren des sauren Filtrates bei vermindertem Druck auf etwa $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volumens; Verdampfen des wässerigen Rückstandes auf dem Wasserbade bei gelindem Erwärmen bis zur Sirupkonsistenz.

7. Fällung des Rückstandes in der Porzellanschale mittelst wasserfreiem, reinem Alkohol.

8. Filtrieren des alkoholischen Auszuges und Abdestillieren bei vermindertem Drucke bis zum Verschwinden aller Spuren von Alkohol.

9. Auflösung des hierbei gewonnenen sauren Rückstandes in reinem Wasser.

10. Ausschüttelung der wässerigen, sauren Lösung mit chemisch reinem Chloroform; Zusatz von wässriger, gesättigter Sodalösung zur saueren, wässerigen, vom Chloroform abgeschiedenen Lösung bis zur deutlich schwachen alkalischen Reaktion und neuerliches Ausschütteln mit reinem Chloroform.

Die sowohl von der sauren, als auch von der alkalischen wässerigen Lösung gewonnenen bzw. abgeschiedenen Chloroformausschüttelungen enthalten die gesuchten Alkaloide. Zum Schlusse wird die alkalische, wässrige Lösung noch mit 5 % Alkohol enthaltendem Chloroform ausgeschüttelt, um die letzten Reste von Morphin zu erhalten. Die Chloroformmengen von der sauren und von der alkalischen Ausschüttelung, ebenso das Alkohol-Chloroformgemenge werden einzeln gesammelt und in Kristallisations- oder Porzellanschalen zum

Verdunsten gebracht. Die von dem Chloroform erübrigten Rückstände werden nach Verflüchtigung des Chloroforms in Form eines essigsäuren Salzes gelöst und im Exsikkator zum Kristallisieren aufgestellt.

Das hauptsächlichste Augenmerk ist bei diesen verschiedenen Prozeduren auf eine möglichst vollständige Ausnützung der Extraktion, d. i. Lösung der giftigen Pflanzenbasen zunächst aus den organischen Beimengungen und dann aus den verschiedensten Niederschlägen und Rückständen durch angesäuertes Wasser, Alkohol und schließlich Chloroform zu richten. Es ist dafür Sorge zu tragen, daß jeweils sowohl die wässerigen, wie die alkoholischen Auszüge stets deutlich sauer reagieren. In der peinlichsten Beachtung dieser Hinweise liegt meines Erachtens der Schlüssel für ein günstiges Gelingen der Untersuchung. Angesichts der meist sehr empfindlichen Identitätsreaktionen der verschiedensten Pflanzenalkaloide muß es dem erfahrenen und geübten Arbeiter gelingen, auch Spuren der gesuchten Substanz, sobald sie nur vorhanden sind, zu erkennen und nachzuweisen.

Wenn es sich nicht um durch Fäulnis besonders hochgradig zersetzte Organe bei der Untersuchung handelt, so können die Phasen Nr. 5 bis Nr. 8 ganz ausbleiben. Hierdurch wird der Gang der Untersuchung wesentlich verkürzt. Nur bei stark faulen organischen Gemengen empfiehlt es sich, auch die Fällung des sauren, wässerigen Auszuges durch essigsäures Blei und die dann notwendige Ausschaltung des überschüssigen Bleies durch Einleitung von Schwefelwasserstoff sorgfältig durchzuführen.

Das Verfahren des Alkaloidnachweises gestaltet sich an einem konkreten Falle zweckmäßig in folgender Weise: Es werden z. B. von dem Untersuchungsobjekte (Magen, Mageninhalt oder irgend ein Organ) 50–100 g abgewogen und mit Schere und Pinzette in kleinste Stückchen von Untererbsengröße zerschnitten. Mindestens $\frac{1}{3}$ – $\frac{2}{3}$ von dem zu untersuchenden Materiale werden für eine etwaige spätere Nachuntersuchung in einem Gefäße wohl verwahrt und überbunden zur Seite gestellt. Die zerkleinerten Organteile gelangen in ein etwa 2 bis 2½ Liter fassendes Becherglas oder in ein anderes Gefäß von zylindrischer Form und werden nach Ansäuerung mit verdünnter Essigsäure mit der 3- bis 5fachen Menge destillierten Wassers überschüttet. Der ganze Organbrei wird in dem sauren Wasser energisch mittelst eines Glasstabes umgerührt. Nach gleichmäßiger Verteilung der Organteile in dem wässerigen Extraktionsmittel wird das Gefäß mit einer Glasplatte verdeckt und in einem kühlen Schranke 24 Stunden lang hingestellt. Anderen Tages wird durch ein mit destilliertem Wasser befeuchtetes Faltenfilter die über dem Bodensatze stehende, meist klare, saure Flüssigkeit in einen Kolben filtriert und der Rückstand, welcher am Boden des Gefäßes zurückbleibt, wird nochmals mit etwa der Hälfte der am Vortage verwendeten Menge destillierten frischen Wassers übergossen. Wenn die Reaktion nicht deutlich sauer ist, fügt man einige Tropfen verdünnter Essigsäure zu dem Organgemenge und rührt die festen Bestandteile neuerlich in dem sauren Wasser um. Nach abermaligem 24stündigem Stehen im kühlen Raume wird das über dem Bodensatze angesammelte, saure, destillierte Wasser auf das gleiche Filter, welches am Vortage verwendet wurde, gebracht. Die Extraktion mit destilliertem Wasser kann noch ein- oder mehrere Male in der gleichen Weise wiederholt werden. Sämtliche Filtrate werden in dem gleichen Kolben vereinigt; zum Schlusse soll man die Organrückstände durch eine Handpresse pressen und das abfließende, wässrige Extrakt auf das früher verwendete Filter gießen. Die Auslaugung der Untersuchungsmassen und das Filtrieren gestalten sich oft sehr zeitraubend und mühsam. Namentlich bei Untermengung von viel Fett zwischen das Untersuchungsobjekt kann das Filtrieren viele Tage in Anspruch nehmen, weil sich die Poren des Filtrierpapiere sehr leicht verlegen. In solchen Fällen wird es notwendig, das Filtrieren durch ein frisches Faltenfilter zu besorgen und nach dem Abfließen der ganzen Flüssigkeit von dem ersten verlegten Filter das letztere in einer Schale zu zerkleinern und einschließlich der auf demselben befindlichen Rückstände in frischen Mengen destillierten Wassers auszulaugen. Dieser wässrige Auszug wird dann zum Schlusse ebenfalls auf das neue Filter geschüttet und zu den bereits vorhandenen Filtraten filtriert. Der auf dem Filter schließlich zurückbleibende Rückstand wird nunmehr ausgiebig mit destilliertem Wasser wiederholt nachgewaschen, bis das abfiltrierende Wasser nicht mehr sauer reagiert. Die gesammelten Filtrate und Waschwässer werden nunmehr der Destillation bei vermindertem Drucke unterworfen¹⁾. Die Einrichtung hierfür ergibt

¹⁾ Die Verarbeitung der wässerigen Filtrate läßt sich auch durch Einengung derselben in einer offenen Abdampfschale auf dem Wasserbade bewerkstelligen.

sich aus nachstehender Fig. 7. Ein Kolben a mit etwas längerem Halse dient zur Aufnahme der wässerigen sauren Filtrate. Der Kolben steht in einem Kochtopf, in dem sich Wasser befindet. Durch einen in der Mitte durchbohrten Kautschukstöpsel wird eine im unteren Ende zu einer Kapillare ausgezogene, an beiden Enden offene Glasröhre bis nahe an den Boden des Destillierkolbens geführt. An dem Halse des Kolbens ist im oberen Drittel unter einem

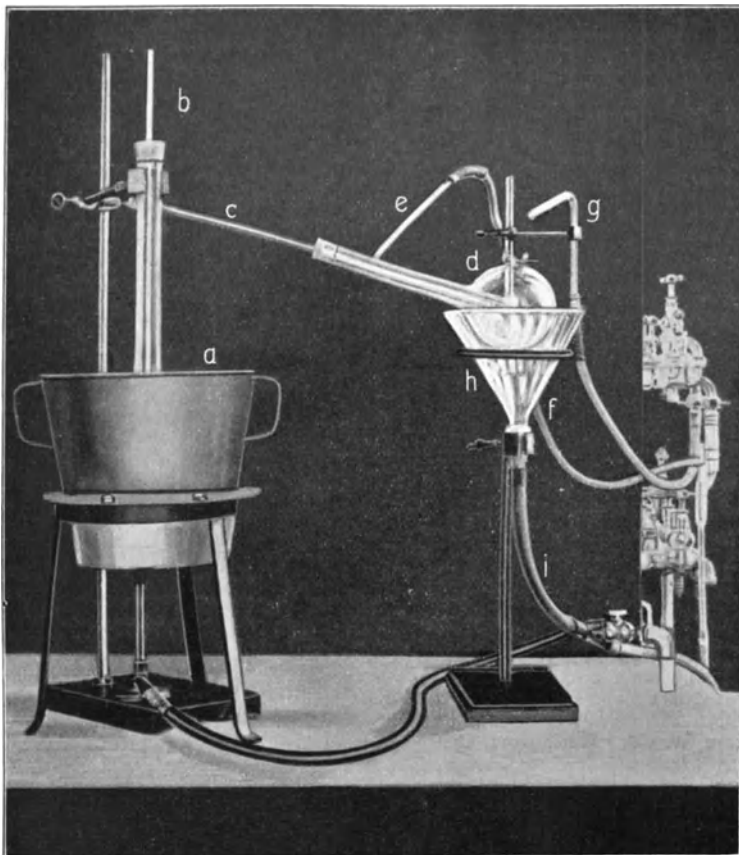


Fig. 7. Destilliereinrichtung bei vermindertem Drucke (Vakuumdestillation). Stativ mit Bunsenbrenner und Kochtopf, in welchem der Destillierkolben a mit dem durch Essigsäure angesäuerten Untersuchungsobjekte von der Klemme festgehalten wird; b das im Kolbenanteil zu einer Kapillare ausgezogene, durch einen Kautschukstopfen luftdicht bis nahe an den Boden des Kolbens eingeführte, offene, nur durch ein Wattebäuschchen am oberen Ende locker abgeschlossene Glasröhrchen; c die vom oberen Halsdrittel des Kolbens a in den zur Aufnahme des Destillates bestimmten Kolben d mittelst Kautschukstopfen bis in die Mitte desselben reichende Glasröhre; e Ansatzrohr am Kolben d, das mittelst des Druckschlauches f an die Wassersaugpumpe angeschlossen ist; g das mit der Wasserleitung durch einen Schlauch verbundene Kühlrohr zur Kondensation des bei vermindertem Drucke im Kolben d erhaltenen Destillates; h Trichter zum Sammeln des Kühlwassers; i Schlauch zum Ableiten des Kühlwassers aus dem Trichter h; Stativ zur Feststellung des Kolbens d und des Trichters h.

nicht allzu spitzen Winkel eine Glasröhre angeschmolzen, welche durch einen Kautschukstöpsel in den zur Aufnahme des Destillates bestimmten Kolben d bis in die Mitte des Kolbeninnern hinabreicht. An dem Kolben d befindet sich seitlich im oberen Drittel des Halses ebenfalls ein angeschmolzenes Glasrohr. An dieses Glasrohr schließt sich ein Gummirohr mit dicker Wandung an, das zur Saugvorrichtung am Wasserhahne hinführt. Durch die

Wassersaugpumpe wird die Luft aus dem Inneren der beiden luftdicht miteinander verbundenen Kolben abgesaugt. Das mittelst eines Kautschukrohres mit einem Wasserhahne der Wasserleitung verbundene Röhrchen *g* bringt in dauerndem Flusse Kühlwasser, das über den Kolben in gleichmäßig dünner Schichte abfließt und durch den Trichter *h* mit Hilfe eines Kautschukrohres abgeleitet wird. Das Wasser in dem Kochtopf wird mit einem Bunsenbrenner gleichmäßig gelinde bis auf etwa 50 bis 65 ° C erwärmt. Die Temperatur liest man an einem in den Kochtopf hineinragenden Thermometer ab. Die Destillation unter vermindertem Drucke kann nicht bis zum vollständigen Überdestillieren des Wassers fortgesetzt werden, weil bei zunehmender Konzentration des Extraktes infolge der untermengten Eiweißstoffe ein stärkeres Aufschäumen der Flüssigkeit eintritt. Man unterbricht deshalb die Destillation, sobald man eine stärkere Schaumbildung wahrnimmt, gießt den Inhalt des Kolbens, der deutlich saure Reaktion aufweisen muß, in eine Abdampfschale und verdampft das Wasser bis zur Sirupkonsistenz auf dem Wasserbade bei sehr vorsichtigem und gelindem Erwärmen¹⁾. Der erhaltene Rückstand, der nicht vollkommen eingetrocknet sein soll, wird abgekühlt und unter gleichmäßigem Umrühren mittelst eines 6 bis 7 mm dicken Glasstabes mit wasserfreiem Alkohol (Weingeist) in kleineren Portionen versetzt. Es entsteht hierbei ein anfänglich voluminöser, rötlichbrauner bis graugelblicher Niederschlag, der schließlich eine pechartige, fadenziehende Beschaffenheit annehmen kann. Der Hauptsache nach besteht die durch Alkohol gefällte Masse aus Eiweißkörpern, Peptonen und anderen Abkömmlingen der Eiweißstoffe. Solange auf neuerlichen Zusatz von Alkohol eine abermalige Trübung des allmählich klarer werdenden alkoholischen Auszuges in der Schale entsteht, wird der Zusatz von Alkohol fortgesetzt. Im allgemeinen werden zur vollständigen Klärung des alkoholischen Auszuges 300 bis 500 ccm Alkohol benötigt. Nachdem sich der durch Alkohol entstandene Niederschlag am Boden abgesetzt hat und die darüber stehende, klare Flüssigkeit beim Überschütten mit neuen Alkoholmengen sich nicht weiter trübt, stellt man die Abdampfschale mit dem alkoholischen sauren Extrakt zur Seite und überdeckt das Gefäß mit einer reinen Glasplatte, um ein allzu rasches Verflüchtigen des Alkohols möglichst zu verhüten. Am nächsten Tage wird durch ein mit Alkohol benetztes Faltenfilter filtriert. Der Rückstand am Boden der Porzellanschale wird neuerlich mit Alkoholmengen überschüttet und sorgfältigst zusammengeschabt. Diese Massen samt dem verwendeten Alkohol werden ebenfalls auf das Filter gebracht. Das Filter wird schließlich mit Alkohol aus der Spritzflasche nachgewaschen, bis der abfließende Alkohol keine deutlich saure Reaktion mehr aufweist. Sämtliche Alkoholfiltrate und der zum Waschen verwendete Alkohol werden hierauf in dem inzwischen gut gereinigten Destillierkolben der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen. Der durch Abdestillieren gewonnene reine Alkohol kann für die spätere Fällung mit Alkohol wieder verwendet werden. Der im Destillierkolben zurückbleibende konzentrierte alkoholische Auszug kommt nach Unterbrechung der Destillation in eine Abdampfschale, in welcher der restliche Alkohol auf dem Wasserbade bei gelindem Erwärmen verjagt wird. Nach dem Verflüchtigen des Alkohols wird der erhaltene dicke Rückstand in destilliertem Wasser unter gleichmäßigem Umrühren mit einem Glasstabe gelöst. Zur Abtrennung etwaiger Fettmassen stellt man die Porzellanschale samt Inhalt durch etwa 24 Stunden in einen kühlen Raum, wobei die Schale mit einer gereinigten Glasplatte überdeckt ist. Am folgenden Tage wird durch ein mit destilliertem Wasser befeuchtetes Filter filtriert. Das Filtrat muß deutlich sauer reagieren. Die auf dem Boden der Schale befindlichen festen ungelösten Rückstände werden mit frischen Mengen destillierten Wassers zusammengewaschen und auf das gleiche Filter gebracht. Mit destilliertem Wasser aus der Spritzflasche wird der Filtrerrückstand gut und anhaltend gewaschen, bis das abfließende Wasser nicht mehr saure Reaktion erkennen läßt. Die gesammelten Waschwässer und das Filtrat werden auf dem Wasserbade in einer Abdampfschale etwas eingeeengt, um das überschüssige Wasser zu entfernen. Zur erhaltenen sauren Lösung wird hierauf in einem Becherglase eine geringe Menge einer gesättigten wässerigen Lösung von essigsäurem Blei (5 bis 25 ccm) hinzugesetzt. Es entsteht dabei ein meist brauner Niederschlag, in welchem Eiweißabbaukörper Peptone u. dgl., welche durch Alkohol nicht vollständig entfernt wurden, mitgerissen werden. Man stellt das Becherglas an einen kühlen Ort, deckt eine Glasplatte darüber und wartet, bis sich der braune Bodensatz von der darüber befindlichen wässrigeren Flüssigkeit abgeschieden hat. Nach 24stündigem Stehen wird durch ein mit destilliertem Wasser benetztes Faltenfilter filtriert und der auf dem Filter gesammelte Niederschlag mit destilliertem Wasser gehörig gewaschen, bis das abfließende Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Die Filtrate und die Waschwässer werden in einem Kolben durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas von dem überschüssigen Blei gereinigt. Das Schwefelwasserstoffgas wird aus Schwefeleisen durch Überschütten mit verdünnter Schwefelsäure (Fig. 8) erzeugt. Aus dem etwa rötlichbraun gefärbten Filtrate fällt schwarzes Schwefelblei aus. Das Einleiten

¹⁾ Der Kolben muß sehr sorgfältig ausgewaschen und das Waschwasser in der Abdampfschale miteingedampft werden.

des Schwefelwasserstoffgases wird während mehrerer Stunden unterhalten. Bei ruhigem Stehen scheidet sich der Niederschlag von Schwefelblei am Boden aus, während die darüber befindliche meist blaßgelbe, wässrige Lösung sich klärt. Der Bleisulfidniederschlag wird samt der darüber stehenden klaren Lösung durch ein mit destilliertem Wasser befeuchtetes Faltenfilter filtriert. Der Rückstand wird gewaschen. Die von dem Filter abgeflossene,

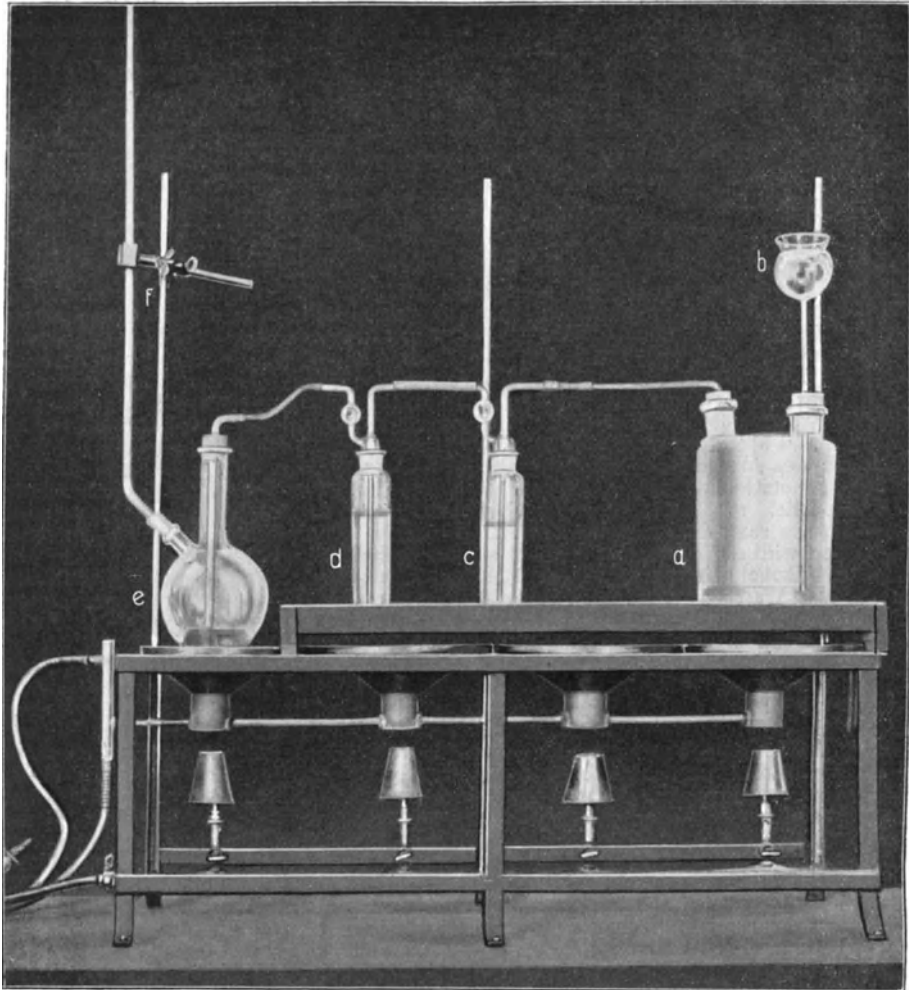


Fig. 8. Einrichtung zur Erzeugung von Schwefelwasserstoffgas. a Woulf'sche Flasche zur Erzeugung des Schwefelwasserstoffgases aus reinem Schwefeleisen in Stückchen und verdünnter Schwefelsäure (1: 5—8), welche durch den Trichter b eingefüllt wird; c und d Waschvorrichtungen mit destilliertem Wasser; e Kolben zur Einleitung des Schwefelwasserstoffgases in das Untersuchungsobjekt mit Röhre f zur Ableitung des überschüssigen Schwefelwasserstoffgases in einen Abzugskamin; die ganze Einrichtung steht auf einem mehrteiligen Wasserbad mit gleichbleibendem Wasserstand zur Erwärmung des Kolbens e.

wässrige, sauer reagierende Lösung wird im Destillierkolben bei vermindertem Drucke destilliert. Der Vorgang ist der gleiche wie bei den früher geschilderten Destillationen im Vakuum. Der im Destillierkolben zurückbleibende, wässrige, saure Rückstand wird in einer Abdampfschale eingedampft, der Destillierkolben mit destilliertem Wasser gut

gewaschen und das Waschwasser in der gleichen Abdampfschale verdampft. Der Rückstand in der Abdampfschale wird zum Auskühlen hingestellt und darauf mit Alkohol unter Umrühren ausgezogen, wie dies schon früher geschildert wurde. Der dabei entstehende, weniger voluminöse Niederschlag von der Alkoholfällung wird in der gleichen Weise be-

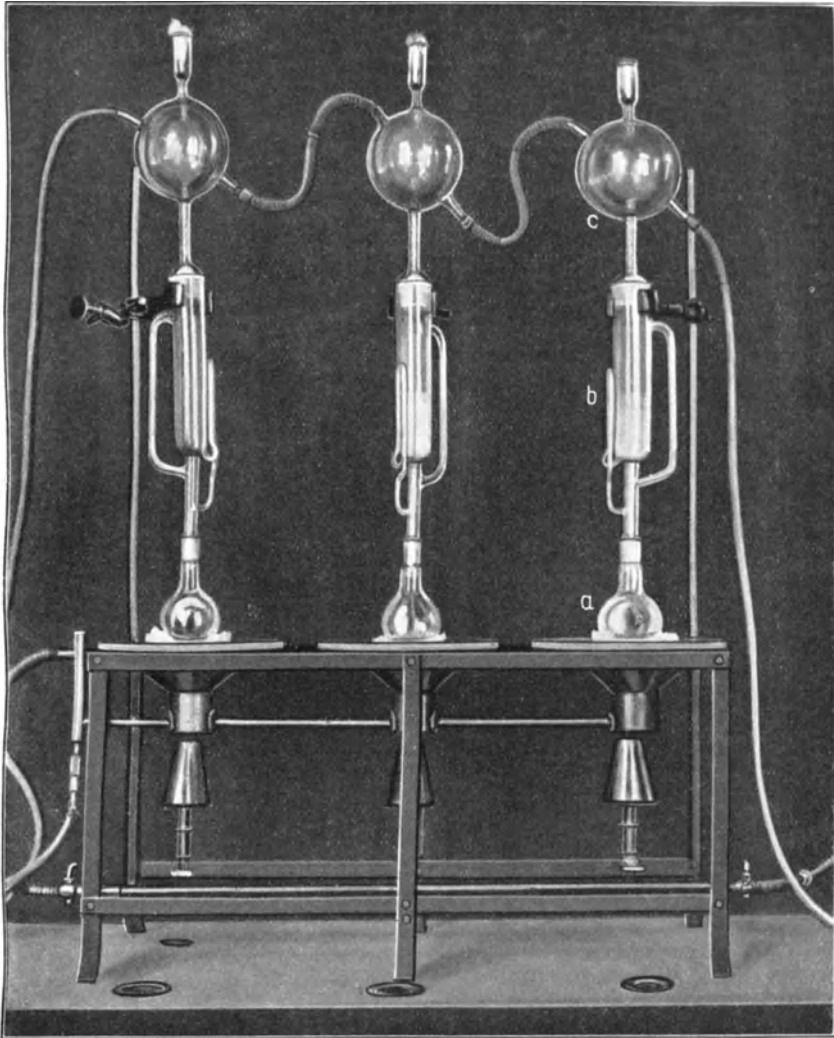


Fig. 9. Ätherextraktion nach Soxhlet. 3 teiliges Wasserbad mit 3 Bunsenbrennern, a Kölbchen zur Aufnahme des Äthers, b Behälter für die Aufnahme des zu einem Gipsbrei verriebenen Untersuchungsobjektes, Klemmen zur Befestigung der Extraktionseinrichtung, c Kugelkühler zur Kondensation des in den Kölbchen a zum Sieden erhitzten Äthers. Die Kölbchen enthalten außer dem Äther je 20—30 Stück Porzellankugeln; das obere Ende der Kühler ist durch Wattebäuschchen locker verschlossen; alle Verbindungsstücke der zu- und abführenden Gas- und Wasserschläuche sind an den Übergangsenden durch Drahtspiralen vor Abknickung geschützt; diese letztere Vorsicht ist auch bei allen anderen Versuchseinrichtungen sorgfältigst durchgeführt. Die nötige Äthermenge ergibt sich aus dem Fassungsraume des Behälters b, die um ein wenig zu vermehren ist, um in dem Destillierkölbchen a die Destillation dauernd in Gang erhalten zu können.

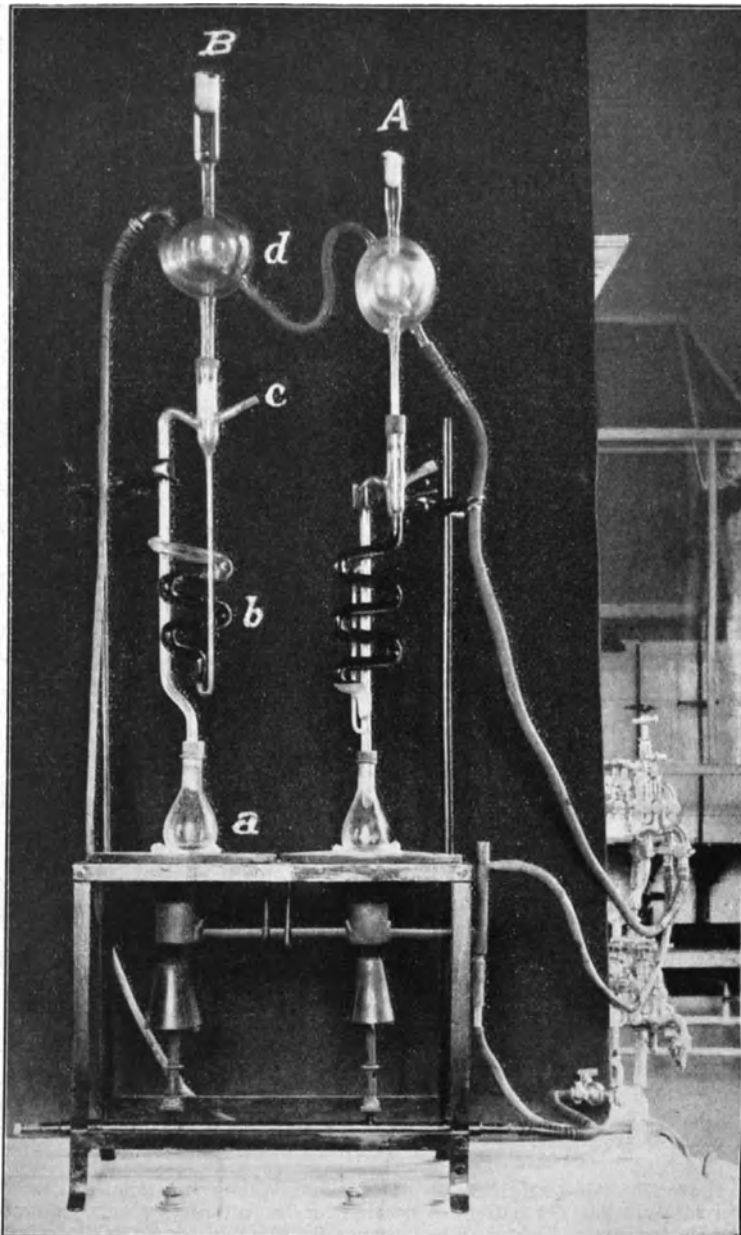


Fig. 10. Einrichtung zur Extraktion von Flüssigkeiten sowohl mit Chloroform (A) als auch mit Äther (B) nach Pregl. 2teiliges Wasserbad mit gleichbleibendem Wasserstand, a Kölbchen mit Porzellankugeln zur Aufnahme des Chloroforms bzw. des Äthers, b das in Schlangenlinien gewundene Extraktionsrohr zur Aufnahme der Untersuchungsflüssigkeit, in der Klemme zur Befestigung der Extraktionsröhrchen, c Trichteransatzrohr durch Korkstopfen verschlossen, d Kugelkühler in Korkbohrung mit Verschluß des oberen Endes durch Wattebäuschchen. In dem Extraktionsrohr b für Chloroform-

handelt, wie dies in der Beschreibung der Phase Nr. 3 eingehend dargetan wurde. Nach 24stündigem Stehen im kühlen Raume wird durch ein mit Alkohol benetztes Faltenfilter abfiltriert. Der Rückstand in der Schale wird mit Alkohol nachgewaschen, gesammelt und ebenfalls auf das Filter gebracht. Das Sammeln des Niederschlages in der Abdampfschale ist äußerst mühsam und langwierig. Unter Anwendung eines Horn- oder Glasspatels müssen die restlichen Substanzen sorgfältigst zusammengetragen werden. Die vereinigten alkoholischen Filtrate werden bei vermindertem Drucke im Destillierkolben destilliert. Der Rest des alkoholischen Rückstandes wird in eine Abdampfschale gebracht, das zur Reinigung des Destillierkolbens verwendete Spülwasser kommt ebenfalls in die gleiche Abdampfschale. Die Flüssigkeit wird sodann auf dem Wasserbade unter gelindem Erwärmen verjagt. Zum Schlusse bleibt ein dünnflüssiger, wässriger, saurer Rückstand, der durch ein kleines, mit Wasser befeuchtetes Filter in ein Glaskölbchen filtriert wird. Der am Boden der Abdampfschale zurückbleibende, feste Bodensatz wird mit destilliertem Wasser möglichst vollständig ausgewaschen und ebenfalls durch das gleiche Filter filtriert. Nach umsichtigem Auswaschen des Filters hat man in dem Kölbchen die für die weitere Verarbeitung geeignete, möglichst gesättigte, wässrige Giftlösung in der Form des sauren Salzes. Die Lösung muß wie alle Extrakte während des ganzen Untersuchungsvorganges deutlich saure Reaktion darbieten.

Die weitere Verarbeitung dieser wässrigen sauren Lösung, welche die gesuchten Giftstoffe enthalten soll, kann nun auf verschiedenem Wege erfolgen. Entweder kann man, wie bei der Hilgerschen Methode, den wässrigen Auszug mit reinem Gipspulver zu einer leicht erhärtenden Masse in einer Schale verrühren und das feinpulverisierte Gemenge in einem Soxhletschen Ätherextraktionsapparat oder mit Hilfe eines Rückflußkühlers in einem Kolben mit Äther extrahieren. Da bei dieser Einrichtung immer reine Äthermengen zur Einwirkung auf den Gipsbrei gelangen, ist die Auslaugung der Gifte eine ziemlich vollständige. Die Ätherextraktion muß durch mehrere Stunden auf dem Wasserbade unterhalten werden. Die Fig. 9 mit 3 Extraktionseinrichtungen nach Soxhlet zeigt die Anordnung des Apparates. Die im Apparate verwendeten Äthermengen gelangen in eine flache Porzellanschale, wo sich der Äther bei Zimmertemperatur verhältnismäßig rasch allmählich verflüchtigt. Der zurückbleibende Rückstand enthält verschiedene Glykoside und Alkaloide, z. B. Digitalin, Pikrotoxin, Atropin, Kantharidin, Kolchizin, Strychnin, Veratrin u. a. Der nach Verflüchtigung des Äthers zurückbleibende Rückstand kann zur Vornahme der Spezialreaktionen verwendet werden. Zweckmäßiger ist es aber, den am Boden der Schale befindlichen Rückstand in destilliertem Wasser, dem einige Tropfen verdünnter, wässriger Essigsäure zugesetzt sind, zu lösen und nach dem Filtrieren in einer Kristallisationsschale im Exsikkator (Fig. 16) zum Kristallisieren zu bringen. Mit diesen kristallisierten Massen, welche auch einer mikroskopischen Untersuchung und Bestimmung der Kristalle zugänglich sind, werden nun die Identitätsprüfungen durchgeführt. — Der nach Abgießen des Äthers verbleibende Gipsbrei wird zerkleinert, durch wässrige konzentrierte Sodalösung deutlich alkalisch gemacht, getrocknet und hierauf im gleichen Apparate wieder durch einige Stunden mit Äther extrahiert. Aus dem alkalischen Gipspulver gehen folgende Alkaloide in Lösung: Aconitin, Atropin, Bruzin, Kodein, Konuin, Daturin, Delphinin, Emetin, Hyoszyamin, Morphin, Narkotin, Nikotin, Papaverin, Strychnin, Thebain, Veratrin und Reste von Digitalin und Kolchizin. Der Ätherauszug wird in gleicher

extraktion (A) wird zunächst das untere, lotrechte Stück des weiteren Glasrohres etwa 2 Finger hoch mit Chloroform durch das Ansatzrohr c angefüllt und hierauf die zu extrahierende Lösung bis in den lotrecht aufsteigenden Teil des oberen Endes durch das Ansatzrohr c mittelst eines Trichters gegossen. Das Chloroform im Kölbchen a wird durch Erwärmen des Wasserbades zum Sieden gebracht, gelangt durch den geraden, mittelst eines Korkes im Halse des Kölbchens eingefügten Schenkel in Dampfform in den Kugelkühler d; hier wird es kondensiert und fließt nun in Tropfenform durch die zu extrahierende Flüssigkeit in mehrfach schlangenartig gewundenen Ganglinien; der Überschuß des Chloroforms, der sich unten im Schlangenteile des Extraktionsröhrchens ansammelt, steigt durch ein dünnes Verbindungsröhrchen auf und fließt durch den geraden Teil des Extraktionsröhrchens in den Kolben a zurück. — Für Ätherextraktion (B) ist mit Rücksicht darauf, daß das Extraktionsmittel spezifisch leichter als Wasser ist, der Weg der Äthertropfen umgekehrt von unten nach oben gerichtet: der in dem Kölbchen a siedende Äther steigt durch das weite Röhrchen in den Kugelkühler d und fällt von hier in Tropfenform in den dünn auslaufenden Teil herab, der sich an das untere Ende des weiten Schlangenrohres anschließt. Man füllt also hier zuerst die Untersuchungsflüssigkeit durch das Trichteransatzrohr c in das Extraktionsröhrchen bis zum letzten Knie der Schlangenwindung und gießt dann soviel Äther darauf bis das oberste Schenkelstück vollgefüllt ist und ein Überschuß den Boden des Destillierkölbchens a reichlich bedeckt.

Weise verarbeitet, wie bei der Extraktion des sauren Gipspulvers geschildert wurde. Die Reaktionen werden nur mit den gereinigten kristallisierten Massen vorgenommen.

Statt der Untermengung des erhaltenen, wässrigen, sauren Auszuges mit Gipspulver zu einem Brei und der Extraktion des letzteren kann man die Auslaugung der wässrigen Lösung unmittelbar mit Äther oder Chloroform, sowohl sauer, als auch alkalisch in den von Pregl angegebenen Extraktionsröhrchen durchführen. Die Fig. 10 zeigt die Anordnung

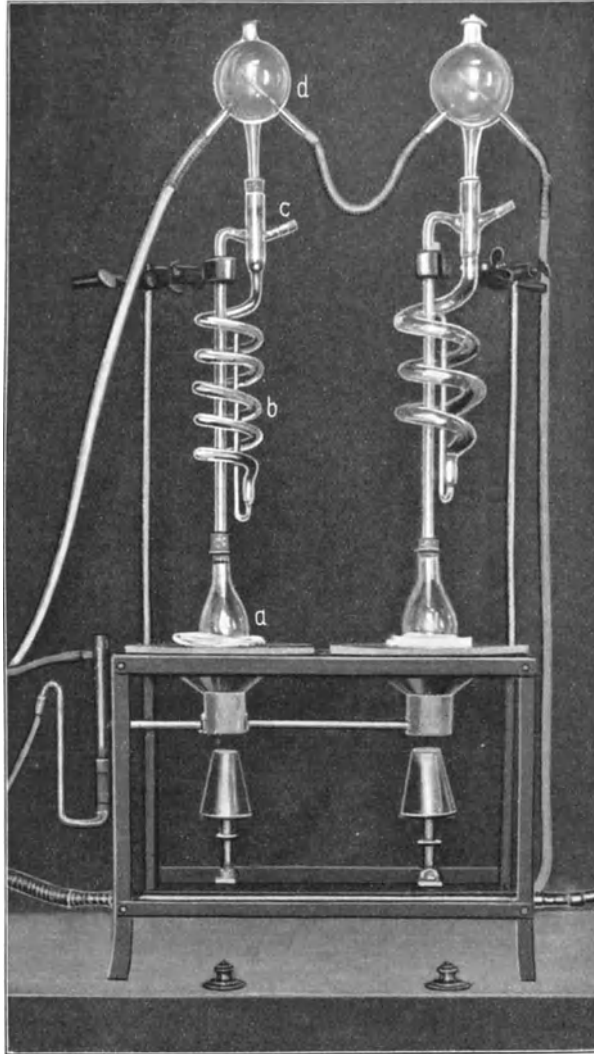


Fig. 11. Extraktion von Flüssigkeiten mit Chloroform (modifiziert). Zweiteiliges Wasserbad mit gleich bleibendem Wasserstand, a Kölbchen mit Porzellankugeln zur Aufnahme des Chloroforms, b das spiralig gewundene Extraktionsrohr zur Aufnahme der Untersuchungsflüssigkeit, Klemme zur Befestigung der Extraktionsröhrchen, c Trichteransatzrohr mit Korkstopfen verschlossen, d Kugelkühler mit Verschluss des oberen Endes durch Wattebüschchen. — Statt des in Schlangelinien gebogenen Rohres der Fig. 10 A ist das Extraktionsrohr spiralig gewunden. Die Extraktion ist durch den verhältnismäßig längeren Weg und die ausgiebigere Berührung des Extraktionsmittels mit der Untersuchungsflüssigkeit vollständig und rasch durchführbar.

der Vorrichtung. Diese Extraktion, sowohl mit Äther als auch mit Chloroform, führt zu befriedigenden Ergebnissen; im allgemeinen muß die Extraktion auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden andauern, um möglichst alle in der Lösung vorhandenen Pflanzen-

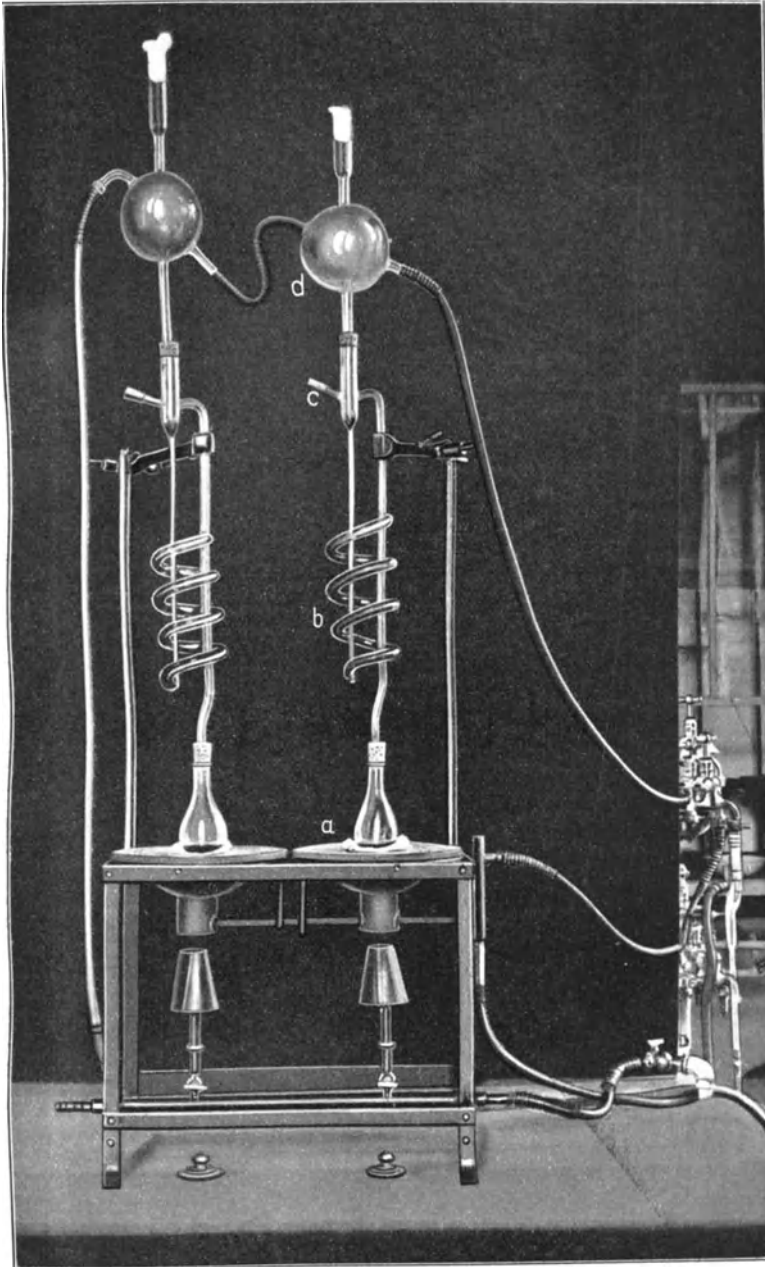


Fig. 12. Extraktion von Flüssigkeiten mit Äther (modifiziert). Erklärung wie bei Fig. 11.

basen und Glykoside oder Bitterstoffe zu erhalten. Durch eine unwesentliche Modifikation, welche ich den Preglschen Extraktionsröhrchen geben ließ, ist die Extraktion der Lösungen eine etwas vollständigere. Die Fig. 11 und 12 zeigen die letztere abgeänderte Einrichtung. Die Extraktion wird zunächst mit der sauren Lösung entweder in Äther oder Chloroform

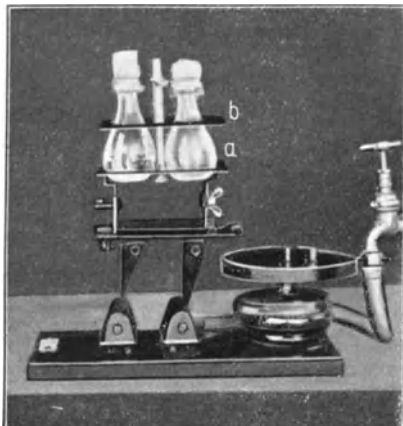


Fig. 13. Schüttelvorrichtung mit Wasserbetrieb durch Anschluß an eine Wasserleitung (nach Altmann). Es können gleichzeitig 4 Kölbchen a, die durch eine Metallplatte b festgehalten werden, geschüttelt werden. Die Kölbchen sind mit Korkstopfen dicht geschlossen und mit einer Papierhaube überbunden, um das Heraustreiben des Korkes und Verschütten der Flüssigkeit zu verhüten. Die Kolben werden überdies durch Papierhüllen gegen den Druck der Metallteile geschützt.

durchgeführt. Nach Abtrennung des Extraktionsmittels wird die wässrige Lösung durch wässrige konzentrierte Sodalösung alkalisch gemacht und nunmehr die alkalische Flüssigkeit mit Äther oder Chloroform durch mehrere Stunden extrahiert. Die nach Verflüchtigung des Äthers oder des Chloroforms in der Abdampfschale nach der Extraktion der

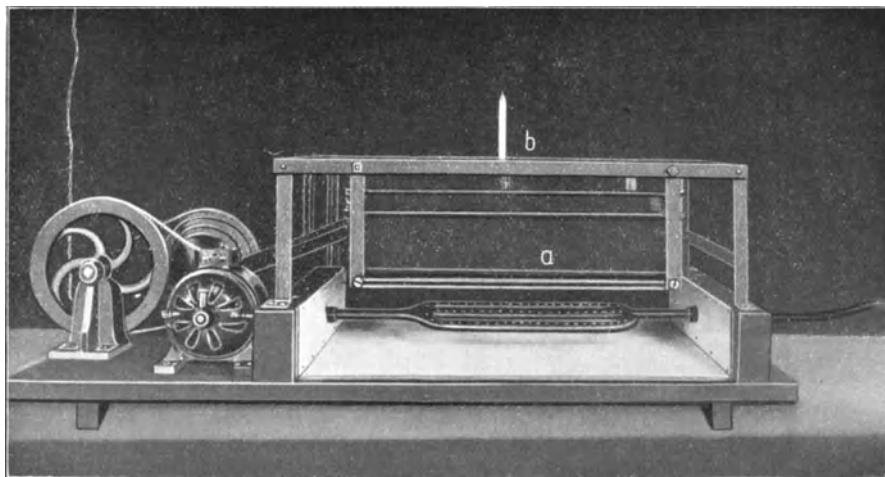


Fig. 14. Schüttleinrichtung von Hegershoff mit elektrischem Antrieb. Die Ausschüttelung gleichzeitig mehrerer Flüssigkeiten kann bei jeder beliebigen Temperatur durchgeführt werden und zwar in Glasgefäßen, welche in dem durch einen Deckel geschlossenen Blechschrank a liegen; b Thermometer.

sauren und alkalischen Lösung getrennt erhaltenen Rückstände werden in destilliertem Wasser und einigen Tropfen verdünnter Essigsäure gelöst, filtriert und zum Auskristallisieren in einen Exsikkator gestellt. Die Prüfung geschieht also auch hier mit kristallisierten Massen.

Entschieden als die einfachste und rasch zum Ziele führende Extraktion der Alkaloide aus der sauren, wässrigen Lösung verwende ich seit Jahren das Verfahren der mechanischen Ausschüttelung mit Chloroform. Der Äther ist weniger geeignet, weil er aus der wässrigen Lösung Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge aufnimmt und daher Bestandteile der Mutterlösung mit in den Äther gelangen. Dieselben wirken aber störend und erschweren die Reinigung der gesuchten Massen nicht unbeträchtlich. Die Ausschüttelung kann in einem Kölbchen, in welchem sich die saure, wässrige Mutterlösung befindet, mit etwa 15 bis 30 ccm chemisch reinem Chloroform in einem einfachen, durch Wasserbetrieb in Gang gebrachten, an den Hahn einer Wasserleitung angeschlossenen, kleinen Altmannschen Schüttelapparat (Fig. 13) erfolgen. Das Kölbchen wird vorerst, nachdem das Chloroform hinzugesetzt ist, mit einem Kork dicht verschlossen und mit einer festen Papier- oder Tuchkappe überbunden. In der Altmannschen Schüttelvorrichtung können gleich-

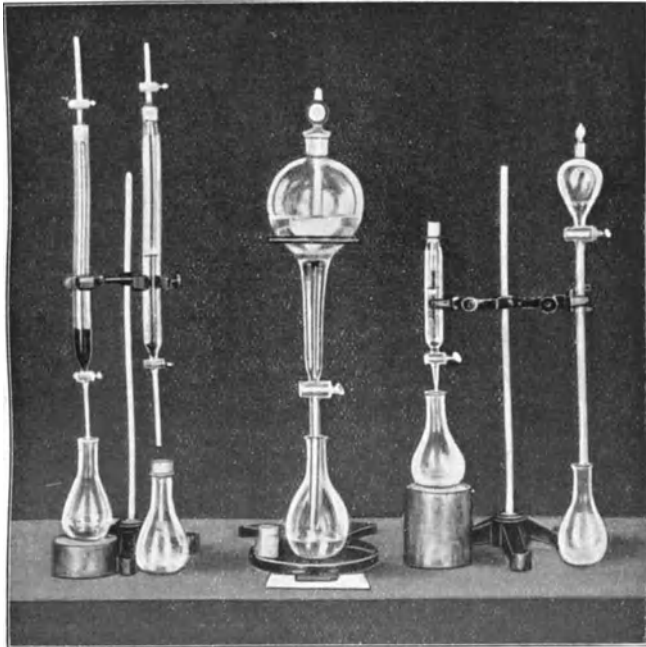


Fig. 15. Scheidetrichter in verschiedener Ausführung zur Abtrennung und Scheidung von Flüssigkeitsgemengen mit verschiedenem spezifischem Gewicht.

zeitig 4 Kölbchen geschüttelt werden. Zum Schutze des Glases gegen den Druck der Metallteile werden die Glaskölbchen in eine Papier- oder Tuchhülle gebracht. Die Durchschüttelung wird etwa $\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt. Größeren Anforderungen genügt eine elektrisch betriebene Schüttelvorrichtung von Hegershoff, welche die Ausschüttelung bei gelindem Erwärmen gestattet (Fig. 14). In Ermangelung einer derartigen Hilfseinrichtung kann man in jedem Glasbehälter (Flasche oder Kolben), welcher mittelst eines Korkes gut verstopft wird, die Ausschüttelung mit den Händen durchführen. Das Schütteln muß in diesem Falle wegen Ermüdung unterbrochen und dann nach einiger Zeit wiederholt werden. Die Ausschüttelung soll eine energische und anhaltende sein. Man kann während des Tages wiederholt das Fläschchen schütteln, sobald man hierfür Zeit zur Verfügung hat. Schließlich bleibt das mit Chloroform durchgeschüttelte Kölbchen durch 24 Stunden stehen. In einem Scheidetrichter (Fig. 15) läßt man das Chloroform von der wässrigen Lösung sich abscheiden. Bevor man das Chloroform von der wässrigen Lösung trennt,

empfiehlt es sich zur vollständigen Abtrennung beider Flüssigkeiten, den Scheidetrichter durch mehrere Stunden ruhig stehen zu lassen. Nunmehr läßt man das Chloroform in eine Abdampfschale abfließen, während die wässrige Lösung noch einige Male mit frischen Chloroformmengen geschüttelt wird. Die vereinigten Chloroformauszüge kommen in die gleiche Abdampfschale. Durch offenes Hinstellen der Abdampfschale kommt das Chloroform zur Verflüchtigung. Der zurückbleibende Rückstand kann nochmals in einigen Tropfen verdünnter Essigsäure + Wasser gelöst werden. Diese wässrige Lösung wird wieder mit Chloroform nach der in obiger Darstellung gegebenen Einrichtung ausgeschüttelt. Nach Verflüchtigung des Chloroforms löst man den Rückstand wieder in einigen Tropfen verdünnter Essigsäure + Wasser, filtriert und läßt das Filtrat in der Kristallisationschale im Exsikkator (Fig. 16) kristallisieren.

Die Ausschüttelung der sauren, wässrigen Lösung nehme ich jedoch nur bei Verdacht einer Vergiftung durch Digitalin, Kantharidin, Pikrotoxin oder Veratrin vor.

Anderenfalls unterbleibt die Ausschüttelung der sauren Lösung mit Chloroform, da meiner Erfahrung gemäß Verluste zu befürchten sind dadurch, daß auch Mengen von Strychnin, Bruzin, Atropin und anderen Alkaloiden in die saure Chloroformausschüttelung übergehen.

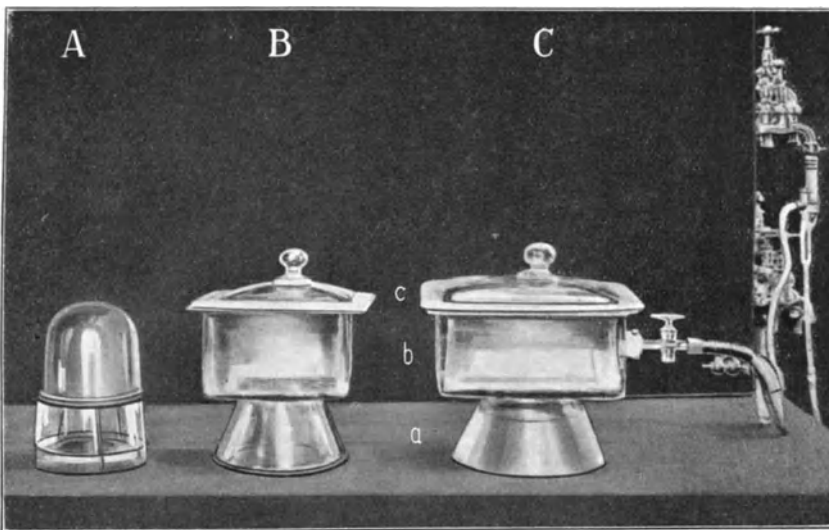


Fig. 16. Exsikkatoren. Zum Auskristallisieren und Austrocknen (über Schwefelsäure, Ätzkalk, Kalziumchlorid u. dgl.) der Extraktionsrückstände nach Lösung in destilliertem Wasser + verdünnter Essigsäure; A und B bei gewöhnlichem, C bei vermindertem Druck durch Anschluß an eine Wasserpumpe. In den unteren, meist trichterförmig erweiterten Teil a kommt z. B. die konzentrierte Schwefelsäure; oben gelangt auf Träger, welche auf Glasfüßen oder auf in abgeschmolzene Glasröhren geschobenen Metallfüßen ruhen, die Kristallisationsschale zum Austrocknen. Der Deckel c (B, C) oder der Aufsatz b (A) werden mit Talg-Vaseline luftdicht auf b (B, C) bzw. auf a (A) aufgedrückt.

Ist es von vorneherein unwahrscheinlich, daß Digitalin, Kantharidin, Pikrotoxin und Veratrin in dem Untersuchungsmaterial vorhanden sind, so wird die saure, wässrige Lösung sofort durch konzentrierte, wässrige Sodalösung deutlich alkalisch gemacht. Diese alkalische, wässrige Lösung wird hierauf mit nicht allzu großen Mengen von reinem Chloroform (15 bis 25 ccm) in der oben geschilderten Weise ausgeschüttelt. Die Ausschüttelung muß anhaltend kräftig und durch längere Zeit mit größter Ausdauer fortgesetzt werden, wenn man alle in der Lösung enthaltenen Alkaloidmengen in dem Chloroform gelöst erhalten soll. Auch hier wird die Ausschüttelung mit neuerlichen Chloroformmengen einige Male wiederholt. Die in dem Scheidetrichter abgetrennten Chloroformmengen werden gesammelt und zu dem ersten Chloroformauszug gebracht. Die Reinigung des nach Verflüchtigung des Chloroforms zurückbleibenden Rückstandes erfolgt in der oben geschilderten Weise. Man löst denselben in einigen Tropfen wässriger verdünnter Essigsäure + destilliertem Wasser und filtriert, macht durch konzentrierte Sodalösung alkalisch und schüttelt wieder in Chloro-

form aus. Auf diese Weise kann die Reinigung der zu untersuchenden Massen ziemlich vollständig erreicht werden. Schließlich werden die nach dem Verjagen des Chloroforms zurückbleibenden Rückstände in mit Essigsäure versetztem Wasser gelöst, filtriert und zum Kristallisieren gebracht. Die kristallisierten Massen werden sich nunmehr ziemlich rein erweisen. Die Kristalle können mikroskopisch untersucht werden und dienen zur Vornahme der chemischen und biologischen Identitätsreaktionen. Der Rest der kristallisierten Massen wird aufbewahrt und kann als untrügliches Beweismittel vor Gericht gelten.

Um auch die letzten Spuren von dem etwas schwer löslichen Morphin aus der alkalischen Lösung extrahieren zu können, schüttelt man die wässrige Lösung nochmals mit Chloroform, welches 5 % Alkohol enthält. Diese Ausschüttelung mit dem Chloroform-Alkoholgemisch wird ebenfalls einige Male wiederholt. Das Chloroform kommt im Scheidetrichter zur Abscheidung und wird in einer Abdampfschale so weiter verarbeitet, wie dies bei den übrigen Chloroformrückständen geschildert wurde.

Durch die Ausschüttelung der alkalischen Lösung mit Chloroform erhält man außer den bekannten Alkaloiden: Akonitin, Atropin, Bruzin, Chinin, Delphinin, Eserin, Kodein, Kokain, Koniin, Morphin, Narkotin, Nikotin, Strychnin, Thebain, Veratrin u. a., auch die Bitterstoffe: Aloin, Santonin, Strophanthin u. a.

Die in der Kristallisationsschale erhaltenen kristallisierten und durch wiederholtes Umkristallisieren gut gereinigten Massen können jederzeit auch für die gewichtsanalytische Bestimmung verwertet werden. Durch Abwägen auf der analytischen Wage erhält man genau die Menge der gefundenen Giftstoffe und zwar nach der obigen Darstellung in Form des essigsäuren Salzes.

Zur Identifizierung der Pflanzenalkaloide kann man mit den in der Kristallisationsschale vorhandenen Kristallen nunmehr an die Ausführung der allgemeinen Alkaloidreaktionen herantreten. Wässrige Lösungen von Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismutjodid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Gerbsäure, Phosphorantimonsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure geben mit den meisten Alkaloiden Doppelsalze in Form von Niederschlägen¹⁾. Es ist aber zweckmäßiger, mit Umgehung dieser allgemeinen Reaktionen gleich die nötig erscheinenden Einzelprüfungen vorzunehmen, da meist die verfügbare Substanz zur Ausführung einer größeren Zahl von Reaktionen nicht ausreicht. Von den wichtigen Spezialreaktionen seien einzelne im nachfolgenden angeführt:

Nach Sonnenschein färbt konzentrierte Schwefelsäure mit wenig Ceroxyduloxyd das Strychnin blauviolett, welches langsam in violett und kirschrot übergeht; Atropin = zitronengelb; Bruzin = gelblich; Chinin, Chinidin, Cinchonidin, Delphinin, Emetin, Kokain, Morphin, Veratrin = zitronengelb; Eserin = rötlich bläulich; Thebain = rotbraun.

Nach Beckurts gibt $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung mit Akonitin, Bruzin, Chinin, Cinchonin, Cinchonamin, Cinchonidin, Kodein, Kolchizin, Koniin, Nikotin, Physostigmin, Thebain, Veratrin = einen braunen Niederschlag von Braunstein infolge Reduktion; Rotfärbung tritt ein durch Atropin, Berberin, Hyoszyamin, Piperin, Pilokarpin, Strychnin; Morphin scheidet weißes Oxydimorphin aus; Apomorphin wird grün gefärbt; Kokain, Narzein, Narkotin und Papaverin geben kristallinische Niederschläge.

Akonitin $C_{34}H_{47}NO_{11}$ wird durch konzentrierte Schwefelsäure in 2 bis 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur violettrot gefärbt. Die Reaktion ist unzuverlässig.

Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$ färbt sich mit Froehdes Reagens grün oder violett. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt eine tiefviolette, in rotbraun übergehende Färbung.

¹⁾ Die den Alkaloiden oft sehr ähnlichen Glykoside und Bitterstoffe verhalten sich gegen die Fällungsmittel meist indifferent; nur Digitalin wird durch Gerbsäure und Pikrotoxin durch Phosphormolybdänsäure gefällt.

Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$ gibt beim Erhitzen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure nach vorsichtigem Zusatz von einer gleichgroßen Menge Wasser einen angenehmen, blumenartigen, an Schlehenblüten erinnernden Geruch. Nach Vitali liefert Atropin mit konzentrierter, etwas rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft auf Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge eine schöne, violette, in kirschrot übergehende Färbung. Das zuverlässigste und empfindlichste Erkennungsmittel für Atropin ist die auf Lähmung des Nervus oculomotorius zurückzuführende Erweiterung der Pupille, wobei die Wirkung oft mehrere Tage bis 2 Wochen andauert. Noch 0,0002 mg Atropin sind nach Feddersen ausreichend, um eine Erweiterung des Sehloches am menschlichen Auge herbeizuführen. Mit den nach dem obigen Untersuchungsgange rein gewonnenen Massen kann ohne jede Schädigung des Versuchsauges die Prüfung am Menschen vorgenommen werden. In der Regel habe ich diese Reaktion an meinem eigenen Auge und an dem meines Assistenten ohne jedwede Schädigung ausgeführt. Noch 0,00001 mg Atropin gibt am Auge eine sicher erkennbare Erweiterung des Sehloches für mehrere Stunden¹⁾.

Belladonnin $C_{17}H_{21}NO_2$ findet sich im rohen Atropin und entsteht aus Atropin und Hyoszyamin. Eine Spur davon mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und hierauf mit Wasser und Kaliumpermanganat versetzt, verbreitet einen bittermandelölartigen Geruch. Ähnlich auch Atropin, Hyoszyamin, Skopolamin.

Bruzin $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4 H_2O$, wahrscheinlich Dimethoxystrychnin, gibt bei Berührung mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure noch in einer Menge von 0,0001 mg eine deutliche Rotfärbung.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ zeigt gleich den Chinidinsalzen in wässriger Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak eine schön smaragdgrüne Färbung.

Daturin $C_{17}H_{23}NO_3$, wie Hyoszyamin.

Emetin $C_{15}H_{22}NO_2$ färbt sich mit Froehdes Reagens [0,1 g molybdänsaures Natrium in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, frisch zu bereiten!] tief schokoladenbraun; nach Zusatz von Salzsäure entsteht eine tiefblaue, bald in grün übergehende Färbung.

Ergotin $C_{35}H_{40}N_4O_6$ liefert in Eisessig gelöst nach Zusatz einer Spur von Eisenchloridlösung beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure an der Berührungsstelle eine prächtige Violettfärbung. Die Muttersubstanz des Ergotins und der Ergotinsäure ist das Mutterkorn, *Secale cornutum*. Das letztere ist durch einen roten Farbstoff, Sklererythrin (Dragendorff) gekennzeichnet, der in schwefelsäurehaltigem Alkohol mit roter, in Kalilauge mit rotvioletter Farbe sich löst. Spektroskopisch finden sich in beiden Lösungen zwei Streifen zwischen den Fraunhoferschen Linien D und E. Die alkalische Lösung des Sklererythrins riecht nach Heringslake (Trimethylamin).

Homatropin $C_{16}H_{21}NO_3$, ähnlich wie Hyoszyamin.

Hyoszyamin $C_{17}H_{23}NO_3$ wird durch rauchende Salpetersäure und alkalische Kalilauge prachtvoll violett, dann kirschrot gefärbt; mit konzentrierter Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammonium verbreitet es Blumengeruch.

Kodein $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$, Methylmorphin, wird durch konzentrierte Schwefelsäure farblos gelöst. Beim Erwärmen für sich wird Kodein schwach blau, mit Eisenchlorid erwärmt tritt tiefblaue Färbung auf, mit Zucker und konzentrierter Schwefelsäure wird Kodein purpurrot.

¹⁾ Ein einziges Samenkorn der Atropabeere (Tollkirsche), in 1 ccm $H_2O + 1$ Tropfen verdünntester Essigsäure gelöst, genügt, um eine deutliche Erweiterung des Sehloches am Menschengauge für längere Zeit zu erreichen. Ebenso kann man mit dem Samen vom Stechapfel (*Datura stramonium*) und von Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*) in der gleichen Weise eine Wirkung auf die Pupille erzielen²⁾ (Ipsen).

Kokain $C_{17}H_{21}NO_4$, Chlorwasser + Palladiumchlorür, erzeugt eine zinnoberrote Färbung.

Kolchizin $C_{22}H_{25}NO_6$ wird durch konzentrierte Schwefelsäure gelb, durch konzentrierte Salpetersäure violett gefärbt.

Koniin $C_8H_{17}N$ ist eine farblose, in Wasser schwer lösliche, sehr giftige Flüssigkeit, welche von betäubendem Geruch ist und an der Luft sich bräunt. Mit Metaphosphorsäure erhitzt gibt Koniin in Spuren eine blaugüne Färbung.

Kurarin $C_{19}H_{21}NO_4$ erzeugt mit konzentrierter Schwefelsäure blaßviolette Färbung. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Kalium bichromicum färbt es sich blaßviolett.

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ ist nach Marquis an seiner rotvioletten Färbung bei Zusatz eines Tropfens frisch bereiteter Formalinschwefelsäure (2 Tropfen Formalin + 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure) zu erkennen. Noch 0,0001 mg Morphin sind auf diese Weise sicher nachzuweisen.

Narzein $C_{23}H_{29}NO_9$ färbt sich mit Jodwasser blau.

Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$ löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos. Die Lösung wird allmählich gelb und durch eine Spur Salpetersäure blutrot.

Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ ist eine farblose, in Wasser leicht lösliche, sehr giftige Flüssigkeit von tabakähnlichem Geruch. Eine Spur Nikotin mit Metaphosphorsäure erhitzt, ergibt eine Orangefärbung.

Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos bis hellgelb und wird beim Erwärmen dunkelviolett. Mit Froehdes Reagens erwärmt, entsteht eine kirschrote Farbe. Unreines Papaverin färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure blauviolett bis blau.

Physostigmin, Eserin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$ gibt mit Chlorkalklösung eine rötliche Färbung, wirkt auf die Pupille verengend und ist an der Rotfärbung mit Kalilauge (Bildung von Rubreserin) und Blaufärbung beim Eindampfen mit Ammoniak zu erkennen.

Pilokarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2$ löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, mit konzentrierter Schwefelsäure und Kalium bichromicum entsteht eine braungrüne Färbung.

Skopolamin (Hyoscin, Duboisin) $C_{17}H_{21}NO_4$ verhält sich wie Atropin und Hyoszyamin.

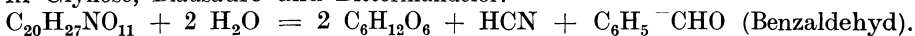
Spartein $C_{15}H_{26}N_2$ bildet eine farblose, anilinartig riechende Flüssigkeit, welche infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit dunkelbraun wird.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ läßt sich mittelst der Ottoschen Reaktion durch einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und ein kleinstes Körnchen von Kalium bichromicum, welches in der Schwefelsäure auf einer weißen Porzellan-schale oder auf einer Porzellanplatte zerdrückt und mit einer Spur der zu untersuchenden Masse berührt wird, an der intensiven blauvioletten Färbung noch in einer Menge von 0,0005 mg sicher erkennen. Führt man die Reaktion auf dem Objektträger bei gleichzeitiger Beobachtung durch das Mikroskop mit einem schwachen System mikrochemisch durch, so lassen sich noch geringste Mengen des Präparates, d. i. 0,00008 mg Strychnin nachweisen (Molitoris). Strychnin schmeckt stark bitter. Der intensiv bittere Geschmack des Strychnins ist noch in Lösungen von 1: 60 000 deutlich wahrnehmbar.

Thebain $C_{19}H_{21}NO_3$ löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe auf. Froehdes Reagens gibt eine tiefrote Färbung.

Veratrin $C_{32}H_{49}NO_9$ färbt sich beim Erwärmen in einer Abdampfschale nach Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salzsäure schön dunkelrot. Diese Färbung tritt noch mit 0,1 mg Veratrin in Erscheinung.

Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$ (Glykosid) zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder bei Berührung mit Wasser durch die Wirkung des Emulsins in Glykose, Blausäure und Bittermandelöl:



Digitalin $C_{35}H_{56}O_{14}$ (Glykosid) erzeugt mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Bromwasser eine violettrotliche Farbe; in Essigsäure gelöst und mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, entsteht bei dem Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensiv rote Zone.

Saponin, Senegin von der Formel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ ($n = 17$ bis 26) (Glykosid) in wässriger Lösung von 1:1000 schäumend. Das Pulver reizt zum Niesen. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Saponine mit roter bis gelbroter, allmählich in violett übergehender Farbe auf. Froehdes Reagens erzeugt braune bis blaugüne Färbung.

Aloin, $C_{34}H_{32}O_{14} + 6 H_2O$ (Bitterstoff) färbt sich bei Gegenwart von Aloetin mit Ammoniak oder Kalilauge tiefrot.

Kantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ (Bitterstoff) wirkt noch in einer Menge von 0,00014 g auf der Haut blasenbildend.

Pikrotoxin (Bitterstoff) besteht aus Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotoxin $C_{15}H_{18}O_7$, zeigt mit der dreifachen Menge Salpeter nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und überschüssiger, konzentrierter Natronlauge eine intensive Rotfärbung. In einer Lösung von salpetersaurem Silber wird nach überschüssigem Ammoniakzusatz durch Reduktion ein Niederschlag von metallischem Silber gebildet, der eine bräunliche bis schwarze Färbung aufweist.

Strophanthin $C_{31}H_{48}O_{12}$ (Bitterstoff) löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit violetter Farbe; mit Nitroprussidnatriumlösung und Natronlauge tritt Rotfärbung auf. Eine wässrige Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bildet einen rotbraunen Niederschlag, der sich in ein bis zwei Stunden smaragdgrün färbt.

Die **Alkaloide** sind im allgemeinen als stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen von ausgeprägt alkaliähnlichem Charakter anzusprechen und bilden Derivate des heterozyklischen Pyridin-, Chinolin und Morpholinringes. Die sauerstofffreien Alkaloide riechen meist charakteristisch und sind farblos, flüchtig und flüchtig; die sauerstoffhaltigen dagegen sind geruchlos, leicht kristallisierbar und nicht flüchtig. Alle Alkaloide sind größtenteils heftig wirkende Gifte und bilden meistens den physiologisch wirksamen Bestandteil von Pflanzen.

Die **Glykoside**, Glukoside, Saccharide sind im Pflanzenreiche, seltener im Tierreiche verbreitete Verbindungen, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zuweilen auch mit Wasser, ferner durch geformte und ungeformte Fermente in Traubenzucker (Glukosen) und andere meist aromatische Verbindungen zerfallen. Sie reduzieren dann Fehlingsche Lösung (1 Teil Kupfervitriol und 3 Teile Weinsäure in 20 Teilen Wasser gelöst + Natronlauge bis zur Herstellung einer klaren blauen Lösung).

Die **Bitterstoffe** sind aus Kohlenstoff C, Wasserstoff H und Sauerstoff O bestehende, bitter schmeckende, meist farblose, in den Pflanzen vorgebildete, wohl kristallisierende Körper, die sich gegen chemische Einflüsse sehr indifferent verhalten; in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich.

Das für den Nachweis der Pflanzenalkaloide angegebene Verfahren eignet sich auch für die Abscheidung der medikamentös häufiger verwendeten Arzneimittel, wie z. B. Antifebrin, Antipyryn, Aspirin, Phenazetin, Sulfonal, Trional, Veronal u. a.

IV. Untersuchung der Metallgifte.

Zur Durchführung der Prüfung auf die Anwesenheit von Metallgiften ist es vorerst notwendig, alles störende Beiwerk an organischer Substanz zu zerstören. Die möglichst vollständige Entfernung der organischen Massen erfordert bei diesen Arbeiten die größte Mühe und eine erhöhte Sorgfalt. Zu diesem Zwecke kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Wenn die Menge der zu beseitigenden organischen Massen verhältnismäßig unbedeutend ist, so kann man dieselben nach möglichst vollständiger Zerkleinerung mit Schere und Pinzette in einer Abdampfschale zu einem dicken Brei eintrocknen und hierauf das Objekt in einem Porzellantiegel mit aufgelegtem Deckel bei hoher Temperatur verbrennen und schließlich veraschen. Auch läßt sich die organische Masse zerstören, wenn man in einem Porzellantiegel 3 bis 5 g Kaliumnitrat schmilzt und das früher gut eingetrocknete Objekt in ganz kleinen Mengen nach und nach in die Schmelze einführt und durch Erhitzen des Porzellantiegels den Inhalt desselben verpufft. Quecksilberverbindungen können sich hierbei verflüchtigen und daher verloren gehen.

Auch durch konzentrierte Salpetersäure, konzentrierte Schwefelsäure, Kaliumnitrat-Schwefelsäure, Chlorsäure im Überschuß und hierauf Salzsäure (Sonnenschein-Jeserich) kann die Zerstörung der organischen Substanz bewerkstelligt werden.

Am zweckmäßigsten hat sich zum Zerstören der organischen Massen das Verfahren von Fresenius und v. Babo mittelst chemisch reiner Salzsäure und Kalium chloricum durch Oxydation seitens des entstehenden freien Chlors bewährt. Wenn man größere Untersuchungsmassen zu bewältigen hat, so ist diese Methode besonders empfehlenswert.

Zur Einleitung der Arbeiten werden die von früheren Untersuchungen zurückgebliebenen, festen oder flüssigen Organbestandteile in einer offenen Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von destilliertem Wasser erwärmt, um etwa vorhandene Alkoholmengen vollständig zu entfernen. Eine stärkere, saure Reaktion der Organe wird durch Zusatz einer gesättigten, wässrigen Sodalösung etwas abgestumpft. Nachdem das Eindampfen durch 1 bis 2 Stunden unter häufigem Umrühren mittelst eines Glasstabes soweit vorgeschritten ist, daß schließlich ein dicker Brei in der Abdampfschale vorliegt, füllt man den letzteren in einen etwa 1 bis 1½ Liter fassenden Kolben, wobei noch größere Stückchen der organischen Massen mit Hilfe einer Schere fein zerkleinert werden. An der Seite des Halses ist an dem Kolben ein in spitzem Winkel angeschmolzenes Ansatzrohr vorhanden, durch das mittelst eines Korkes eine geeignet gebogene Kondensationsröhre in den Hals des Ansatzstückes hineinreicht. Hierdurch wird eine etwaige Verflüchtigung der Chloride (Quecksilberchlorid) verhindert bzw. ganz wesentlich erschwert, und gleichzeitig ist der Abzug der entweichenden Chlordämpfe in einen Kamin ermöglicht. Durch den Hals des Kolbens wird mittelst eines durchbohrten Korkes ein Scheidetrichter bis in den obersten Halsteil geleitet. Durch den Scheidetrichter läßt man konzentrierte, mit Kalium chloricum gesättigte, reine Salzsäure (etwa 1 g Kalium chloricum auf 10 ccm konzentrierte Salzsäure) durch Öffnung eines Hahnes auf den Organbrei aus möglichst großer Höhe hinuntertropfen. Das frei werdende Chlor zerstört die organische Substanz ganz allmählich (Fig. 17). Das Gemenge von Salzsäure und Kaliumchlorat wirkt zunächst durch ein bis drei Stunden oder auch länger bei gewöhnlicher Temperatur auf den Organbrei, wobei die Kondensationsröhre unmittelbar in einen Abzugskamin eines chemischen Herdes eingeleitet wird. Die entstehenden, höchst reizenden Chlordämpfe entweichen auf diese Weise ohne erhebliche Belästigung

des Arbeiters nach außen. Hierauf wird der die organischen Massen und Salzsäure + Kaliumchlorat enthaltende Kolben auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, wobei die Chlorentwicklung lebhafter wird. Von Zeit zu Zeit schüttelt

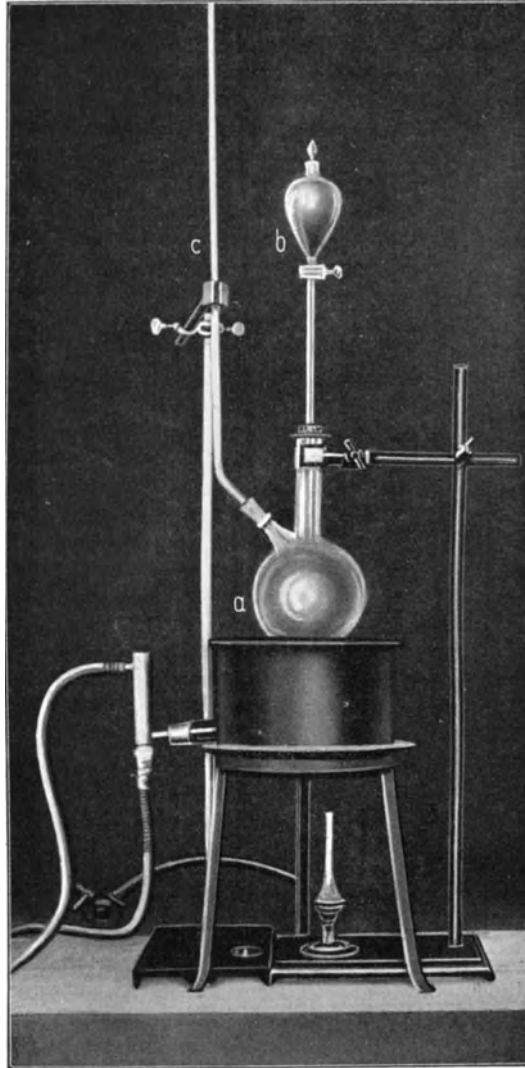


Fig. 17. Einrichtung zur Zerstörung organischer Substanzen nach Fresenius-v. Babo: Wasserbad mit gleichbleibendem Wasserstand, a Kolben zur Aufnahme des Untersuchungsobjektes, Klemme zur Befestigung des Kolbens a auf Stativ, b Trichter zur Aufnahme des Gemenges von chlorsaurem Kalium und Salzsäure (1:10) mittels durchbohrten Korkes in a befestigt, c Abzugsröhre behufs Ableitung der Chlordämpfe in einen Abzugskamin, im Ansatzrohr des Kolbens a durch einen Kork festgehalten.

man den Kolbeninhalt energisch durch und läßt durch Öffnen des Hahnes aus dem Scheidetrichter Salzsäure und Chlorat zufließen. Dieser Vorgang der Zerstörung der organischen Massen dauert oft viele Stunden, ja selbst

auch Tage hindurch und kann dann erst als vollendet angesehen werden, wenn die in dem Kolben enthaltene gelbe Flüssigkeit sich bei weiterem Erwärmen nicht mehr bräunt. Eine etwaige braune Färbung kann aber auch von dem Eisengehalte des Objektes herrühren, namentlich dann, wenn reichlichere Blut- mengen mit zur Untersuchung gelangen. Holz- und Pflanzenfasern und Fette sind außerordentlich schwer zu zerstören. Selbst nach tagelanger Einwirkung der Chlordämpfe in statu nascendi können Fettmassen sich unzerstört erhalten. Man kann die Fettschicht abtrennen und für sich besonders einer nochmaligen Einwirkung der Chlordämpfe aussetzen. Einem übermäßigen Eindicken des Kolbeninhaltes begegnet man dadurch, daß man von Zeit zu Zeit destilliertes Wasser zusetzt, damit die Salzsäure nicht zu konzentriert werde. Bleibt der Kolbeninhalt schließlich auch bei weiterem Erwärmen gelb und klar, so kann man den Prozeß der Zerstörung der organischen Massen abschließen. Durch weiteres Erhitzen des Kolbens entfernt man vorher alles überschüssige Chlor und ein Übermaß von Salzsäure unter wiederholtem Zusatz von Wasser. Der Kolbeninhalt muß selbst bei länger dauerndem Erwärmen hellgelb und vollkommen klar bleiben. Die Zerstörung der organischen Massen erheischt ein großes Maß von Geduld und Aufmerksamkeit.

Eine kleine Probe des Kolbeninhaltes kann gleich zur Vornahme einiger Reaktionen verwendet werden. Zusatz von Ammoniak im Überschusse wird bei Anwesenheit von Kupfer eine blaue Färbung erzeugen; eine blanke Stricknadel nimmt einen roten Belag von metallischem Kupfer an. Durch verdünnte Schwefelsäure wird in der Probe bei allmählichem Entstehen einer weißen Trübung die Gegenwart von Blei durch Bildung von Bleisulfat $PbSO_4$ angezeigt. Entsteht bei Zusatz von einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure in einer verdünnten Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit sofort eine weiße Fällung, so rührt sie von Barium her durch Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt $BaSO_4$. Der Zusatz von Zinnchlorür zu einer Probe erzeugt einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür $HgCl$, wenn Quecksilber vorhanden ist.

Wie immer diese Vorproben ausfallen mögen, man filtriert den ganzen Inhalt des abgekühlten Kolbens durch ein mit destilliertem Wasser befeuchtetes weißes Filter und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit heißem Wasser gut aus. Der Rückstand auf dem Filter wird für etwaige Untersuchungen auf Barium, Blei und Silber zur Seite gestellt und gut verwahrt.

Das Filtrat und sämtliche Washwässer werden gesammelt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingengt. Man füllt hierauf die auf $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Menge eingedampfte Lösung, welche nicht allzu sauer reagieren darf (ev. Zusatz von wässriger, gesättigter Sodalösung), in einen Kolben und leitet in die Flüssigkeit durch mehrere Stunden aus einem Schwefelwasserstoffgasbereiter Schwefelwasserstoffgas. Der Schwefelwasserstoff wird in einem Kolben oder in einer Woulfschen Flasche durch Überschütten von chemisch reinem Schwefeleisen mit verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Schwefelsäure auf 4 Teile Wasser) erzeugt und nach gehörigem Waschen des Gases in ein oder zwei Waschflaschen in die Flüssigkeit eingeleitet. Während des Durchleitens des Schwefelwasserstoffgases kann der Kolben auf dem Wasserbade erwärmt werden. Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Quecksilber werden durch das Schwefelwasserstoffgas als Sulfide gefällt; Barium, Chrom und Zink bleiben in Lösung. Ein schwarzer, körniger Niederschlag, der leicht zu Boden sinkt, weist auf die Anwesenheit von Blei- oder Quecksilbersulfid hin; eine schwarzbraune mehr schmierige Trübung rührt von Schwefelkupfer her. Blei und Quecksilber können anfänglich hellrote und erst allmählich in schwarz übergehende Fällungen erzeugen.

Ist der durch Schwefelwasserstoffgas erzeugte Niederschlag nicht dunkel, so sind Blei, Kupfer und Quecksilber auszuschließen; entweder ist gar kein Metall vorhanden, oder es können nur Antimon, Arsen und Zinn zugegen sein. Auch bei dem Fehlen eines Niederschlages kann Arsen als Arsensäure vorliegen, die durch Schwefelwasserstoffgas nur sehr langsam reduziert wird.

Sind durch die Vorproben Blei- und Bariumsalze erkannt worden, so werden dieselben schon vor der Einleitung des Schwefelwasserstoffgases aus dem Filtrate durch Schwefelsäure ausgefällt und weiter untersucht, wie dies später näher geschildert werden soll (S. 71 u. ff.) Der nach der Zerstörung der organischen Massen mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat durch Filtration gewonnene Rückstand wird mit warmem Wasser gewaschen, da er Chlorblei und Chlorsilber enthalten kann. Auch schwefelsaures Barium kann sich in dem Rückstande finden.

Ist der durch Schwefelwasserstoffgas entstandene Niederschlag hell- oder bräunlichgelb, so kann derselbe auch durch organische Stoffe bedingt sein, die noch nicht vollständig zerstört wurden. In diesem Falle und auch dann, wenn gar kein Niederschlag sich ausgebildet hat, wird die Einleitung von Schwefelwasserstoffgas unter Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade bei 60 bis 80 ° C durch längere Zeit fortgesetzt. Hierauf läßt man erkalten und 24 Stunden lang abstehen, wobei die Schwefelwasserstoffgasentwicklung fort-dauernd in langsamem Gange erhalten wird. Sollte die Flüssigkeit anderen Tages nicht mehr deutlich nach Schwefelwasserstoffgas riechen, so wiederholt man das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas so lange, bis nach 24stündigem Stehen die Flüssigkeit einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verbreitet. Das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas muß oft durch mehrere Tage hintereinander fortgesetzt werden, um alles in der Flüssigkeit in Form von arseniger Säure H_3AsO_3 und Arsensäure H_3AsO_4 vorhandene Arsen sicher in Schwefelarsen überzuführen und zu fällen. Da spärlichere Mengen von Arsen erst in konzentrierter Lösung sich zu Flocken von Schwefelarsen (Arsensulfid As_2S_3) zusammenballen, muß die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft werden.

Der durch die Einleitung von Schwefelwasserstoffgas erhaltene Niederschlag wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf ein mit Wasser befeuchtetes, nicht zu großes, feines, weißes Filter gebracht und sorgsam mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nachgewaschen. Um eine Oxydation der Sulfide zu verhindern, soll der Niederschlag stark nach Schwefelwasserstoffgas riechen. Die Größe des verwendeten Filters ist von der Menge des entstandenen Niederschlages abhängig. Danach darf das Filter nicht zu groß geschnitten werden. Das von dem Filter abfließende Filtrat samt den Waschwässern wird vorsichtigerweise nochmals auf dem Wasserbade langsam eingedampft und Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet. Der dabei sich abscheidende Niederschlag gelangt auf das gleiche Filter und wird ebenfalls mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gehörig nachgewaschen.

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird hierauf durch vorsichtiges, tropfenweises Zufließen von warmem Schwefelammonium gelöst, wobei man mit einem weichen, zarten Bart einer Hahn- oder Entenfeder den Niederschlag auf dem Filter nach der tiefsten Stelle hin zusammenschiebt. Durch das Schwefelammonium wird ein Teil der Sulfide ungelöst auf dem Filter zurückbleiben: Blei-, Kupfer- und Quecksilbersulfid. An der mehr oder weniger deutlichen, dunkleren Farbe gibt sich deren Anwesenheit ohne Schwierigkeit kund. Durch Schwefelammonium werden Antimon-, Arsen- und Zinnsulfid gelöst in das Filtrat gelangen. Mit Wasser, dem Schwefelammonium in geringer Menge zugesetzt ist, wäscht man das Filter gut aus. Die abfließenden Flüssig-

keiten werden in einem Porzellanschälchen gesammelt und auf dem Wasserbade unter gelindem Erwärmen eingedampft. Der erhaltene Verdampfungsrückstand kann Arsen, Antimon und Zinn enthalten.

Um auf die Anwesenheit derselben zu untersuchen, muß vorerst die durch die Oxydation von Salzsäure und Kaliumchlorat etwa nicht vollständig zerstörte Menge organischer Substanz entfernt werden, weil deren Anwesenheit die Erkennung der Metalle störend beeinflussen würde. Daher wird nach dem Verfahren Meyers der Rückstand im Porzellanschälchen mit rauchender Salpetersäure übergossen und unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe bei gelinder Wärme wieder eingedampft. Der Rückstand muß bei Gegenwart von etwas Flüssigkeit in der Schale noch hellgelb erscheinen. Sollte der Rückstand dunkel gefärbt erscheinen oder bei dem Eindampfen nachdunkeln, so wird neuerlich Salpetersäure in nicht allzu großer Menge hinzugefügt und nochmals eingedampft. Um die freie überschüssige Säure abzustumpfen, wird über den Rückstand in der Abdampfschale ein wenig reine Natronlauge gegossen. Man bereitet sich nun in einem Porzellantiegel aus einem fein zerriebenen Gemenge von reinem, kohlen saurem Natrium und reinem salpetersaurem Natrium (1:2) eine Schmelze dadurch, daß man den Porzellantiegel über einer Bunsenflamme erhitzt. In diese Schmelze führt man den durch Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge abgestumpften Rückstand aus der Abdampfschale in ganz kleinen Mengen ein, wobei die letzten Spuren des Rückstandes mit dem gleichen Pulvergemenge von kohlen saurem Natrium und salpetersaurem Natrium mit Hilfe eines Spatels sorgfältig zusammengeschabt werden. Das Einführen dieses pulverigen Breies erfolgt in kleinen Mengen ganz außerordentlich langsam und erst, wenn die voraus in den Porzellantiegel eingebrachte Masse in der Schmelze farblos geworden ist. Der letzte Rest von dem Rückstande in der Porzellanschale kann unter Verwendung von wenig kohlen saurem Natrium mit Hilfe des Fingers sorgfältig zusammengerieben werden und zum Schlusse ebenfalls in den Porzellantiegel zu der Schmelze gebracht werden. Diese Arbeit soll mit der größten Sorgfalt und Aufmerksamkeit durchgeführt werden, bis schließlich unter allmählicher Steigerung der Wärmezufuhr der Inhalt des Porzellantiegels vollständig eingeschmolzen ist. Die anfänglich schwarzbraune Masse wird in der Schmelze zu einer farblosen Flüssigkeit; tritt nicht völlige Entfärbung des Tiegelinhaltes ein, so setzt man noch etwas von dem Gemenge von kohlen saurem Natrium und salpetersaurem Natrium hinzu und erhitzt von neuem. Ist die Flüssigkeit vollkommen farblos, ohne bei fortgesetztem Erwärmen nachzudunkeln, so ist sämtliche organische Substanz zerstört. Gleichzeitig mit der Entfernung der organischen Massen ist bei diesem Vorgange das Arsen zu löslichem, arsensaurem Natrium und das Antimon zu unlöslichem, pyroantimonsaurem Natrium oxydiert worden, wodurch eine Trennung des Arsens vom Antimon möglich wird. Die in dem Tiegel enthaltenen geschmolzenen Massen werden nach Zusatz einer angemessenen, aber nicht zu großen Menge von Wasser unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Löst sich hierbei die Schmelze vollständig, so ist kein antimonsaures Natrium, aber auch keine nennenswerte Menge von Zinnoxid vorhanden; geringere Quantitäten von Zinnoxid gehen gleichzeitig mit dem arsensauren Natrium in Lösung, ohne aber den Nachweis des Arsens zu stören. Zur Abscheidung der kleinsten Mengen von etwa vorhandenem gelöstem Zinnoxid gibt man in die gelöste Schmelze eine geringe Menge von saurem, kohlen saurem Natrium, um etwa vorhandenes Ätznatron in das kohlen saure Salz umzuwandeln. Man filtriert durch ein kleines Filter, wobei Antimon und Zinn auf dem Filter zurückbleiben und Arsen mit dem Filtrat abtropft. Der Filtrerrückstand wird mit Wasser sorgfältig nachgewaschen und das Waschwasser in das Filtrat gebracht.

Zum Nachweis des Arsens wird das Filtrat samt Waschwässern in ein Porzellanschälchen gegossen und etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, wobei ein Abspritzen der Masse sorgfältigst zu vermeiden ist. Den Inhalt des Porzellanschälchens dampft man auf dem Wasserbade ein, um einen Überschuß vorhandener Salpetersäure und salpetriger Säure vollständig auszutreiben. Das Auftreten von dicken, grauen Schwefelsäuredämpfen zeigt das Verschwinden der Salpetersäure und der salpetrigen Säure an.

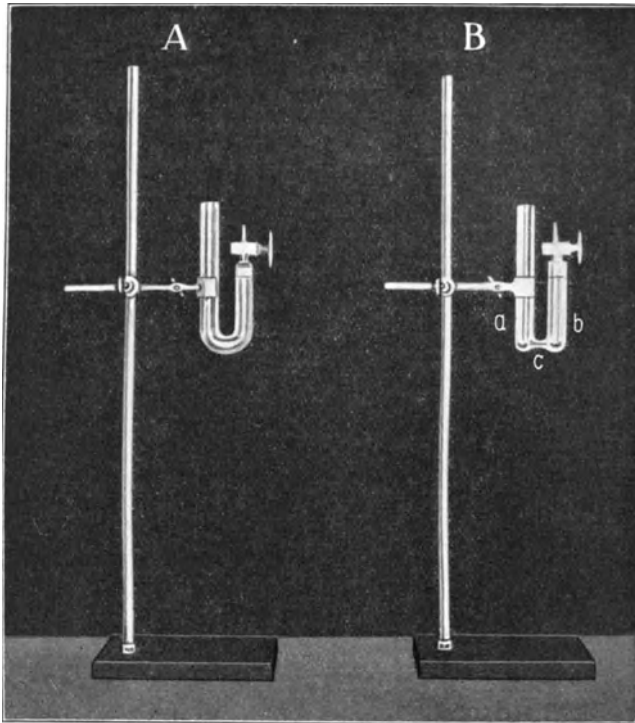


Fig. 18. A. Ursprüngliche Form des von James Marsh angegebenen und mit der großen goldenen Medaille ausgezeichneten Apparates zum Nachweise von Arsen bei geringen Untersuchungsmengen. Die Einrichtung besteht aus einem Uförmig gebogenen Glasröhrchen mit einem linken, etwas längeren, offenen Schenkel a und einem rechten kürzeren, durch Hahn absperrbaren Schenkel b mit ausgezogener Spitze. In dem Schenkel b befindet sich an einem Platindraht ein Stückchen Zinkblech befestigt, welches mit verdünnter Schwefelsäure (1:5—8) zur Erzeugung von Wasserstoffgas dient. Die Schwefelsäure wird zum offenen Schenkel a eingefüllt. Nachdem die Wasserstoffgasentwicklung bei geöffnetem Hahne des Schenkels b durch einige Zeit (8—10 Minuten) in Gang erhalten ist, wird das ausströmende Wasserstoffgas angezündet und die auf die Anwesenheit von Arsen zu prüfende Flüssigkeit durch a nachgeschüttet. An einer in die Wasserstoffgasflamme gehaltenen kalten Glasplatte (Marsh) scheidet sich bei Gegenwart von Arsen in der Flüssigkeit das metallische Arsen als Arsenspiegel auf der Glasfläche aus. Liebig und Mohr verwendeten statt der Glastafel eine Porzellanplatte zur Erzeugung des Arsenspiegels. B. Die Einrichtung B weist insoweit eine von mir vorgenommene kleine Abänderung der Form auf, als das zwischen beiden lotrechten Schenkeln a und b befindliche wagrechte Verbindungsstück c eine leichte Einschnürung enthält, um statt des am Platindraht befestigten Zinkblechstückchens granuliertes Zink verwenden zu können. Die Einschnürung soll das Hinüberrollen des Zinkes aus b nach a durch c verhindern. Als einfache Versuchsvorrichtung zur Erzeugung des Arsenspiegels im Hörsaal hat sich mir dieses U-Röhrchen gut bewährt.

Salpetersäure wird nach Fresenius durch das Wasserstoffgas in dem Wasserstoffentwickler zu Ammoniak reduziert ($3 \text{ Zn} + 6 \text{ HNO}_3 = 3 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ H}$; $2 \text{ HNO}_3 + 10 \text{ H} = 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ N}$; $2 \text{ N} + 6 \text{ H} = 2 \text{ NH}_3$), wobei durch die Einwirkung des Zinks Arsen und fester Arsenwasserstoff sich abscheiden. Diese beiden entziehen sich dem Nachweis, da sie sich mit später entstehendem Wasserstoff nicht mehr zu Arsenwasserstoffgas verbinden. Bei einem Gehalt von 5–6 % Salpetersäure kommt die Wasserstoffentwicklung überhaupt zum Stillstand.

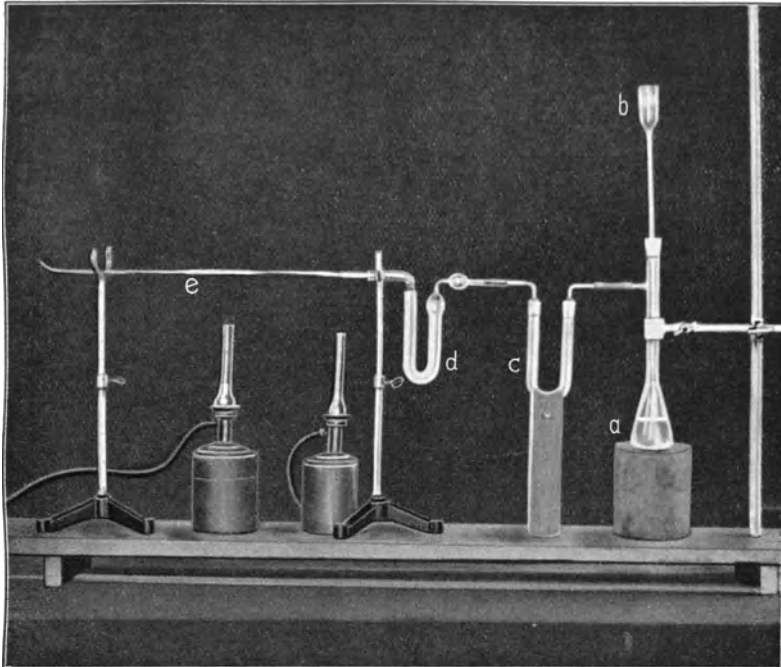


Fig. 19. Einrichtung nach Marsh-Liebig zum Nachweise von Arsen: a Kölbchen zur Entwicklung von Wasserstoffgas aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure (1: 5–8) mit Trichter b zum Nachgießen der Schwefelsäure, in der Klemme zur Befestigung des Kölbchens a auf dem Fußbrett; c U-Röhre mit durch Kalilauge benetzten Bimssteinstückchen zur Bindung der Säure und von Schwefelwasserstoffgas, d U-Röhrchen mit körnigem Kalziumchlorid zum Trocknen des Wasserstoffgases, zwei Bunsenbrenner zur Reduktion des Arsenwasserstoffs in der Glühhitze, e die an mehreren Stellen ausgezogene und in eine Spitze auslaufende Reduktionsröhre, welche auf den Stützgabeln aufruhet. Der Trichter b ist durch einen durchbohrten, luftdicht schließenden Kork in das Kölbchen a eingeleitet.

Eine Probe der Lösung mit Diphenylamin auf die Anwesenheit von Salpetersäure geprüft (S. 16), muß also ergebnislos bleiben. Aber auch ein Überschuß von Schwefelsäurezusatz ist strengstens zu vermeiden. Der Rückstand im Schälchen wird nunmehr mit Wasser verdünnt und ist zum Nachweise des Arsens im Marsh-Liebig'schen Apparate geeignet. Die Lösung stellt meist eine farblose, sauer reagierende Flüssigkeit dar.

Die gegenwärtig übliche Form des sog. Marsh'schen Apparates gründet sich auf eine im Jahre 1836 von James Marsh angegebene Vorrichtung, wobei in einer Uförmig gekrümmten, nicht zu engen Glasröhre Arsen-

wasserstoff durch Zink und Schwefelsäure gebildet wird und der Arsenwasserstoff an dem einen ausgezogenen, mit einem Hahn verschließbaren Röhrenschenkel als bläulichweiße Flamme zum Brennen gebracht werden kann. An einer kalten Glasplatte, welche in die Flamme gehalten wird, scheidet sich metallisches Arsen aus. Es ist das die erste Form des Arsenspiegels. Liebig und Mohr verwendeten statt der Glas- eine Porzellanplatte zur Erzeugung des Arsenspiegels (Fig. 18). Berzelius leitete den Arsenwasserstoff über glühende Kupferspäne, wobei weißes Arsenkupfer sich bildet. Erst Liebig brachte das Reduktionsrohr zur Anwendung, in welchem durch die Glühhitze vor einer etwas ausgezogenen Stelle sich metallisches Arsen im verengten Teil der Röhre als Arsenspiegel absetzt. Dies entspricht der gegenwärtigen Einrichtung des Marshschen Apparates. Derselbe muß also billigerweise Marsh - Liebig'scher Apparat genannt werden. Die Vorrichtung zum Nachweise des Arsens nach dieser Zusammenstellung besteht aus einem Kölbchen von höchstens 150 bis 200 ccm Fassungsraum oder aus einer kleinen Woulfschen Flasche. Durch den Glaskolben wird mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes eine mit einem Trichter am oberen Ende versehene, unten bis nahe an den Boden des Kolbens reichende Röhre eingeführt. Durch das zweite Bohrloch im Korke ist eine rechtwinkelig abgebogene Röhre bis in den Hals teil des Kolbens geleitet. Nach der beigegebenen Fig. 19 ist an dem Kölbchen dieses Apparates seitlich ein Glasröhrchen im oberen Halsteile angesetzt, wodurch in die obere Öffnung des Kölbchens nur das Trichterrohr mit Hilfe eines einfach gebohrten Korkes bis nahe zum Boden durchgeleitet ist. An das seitliche Ansatzröhrchen ist zur Bindung von Säuren und Schwefelwasserstoffgas ein Uförmig gekrümmtes Röhrchen, welches mit Kalilauge befeuchtete Bimssteinstückchen enthält, mittelst eines kurzen Stückchens schwarzer, vulkanisierter Kautschukröhre angeschlossen und an das andere Ende dieses Uförmigen Röhrchens in gleicher Weise mit einer Kautschukröhre ein zweites Uförmig gekrümmtes Röhrchen mit Chlorkalziumstückchen zum Trocknen des gebildeten Wasserstoffgases.

An den zweiten Schenkel der Chlorkalziumröhre schließt sich mittelst eines kurzen Schlauchstückchens die Reduktionsröhre an. Diese soll etwa 7 bis 8 mm in der Lichtung und beiläufig 1,5 bis 2 mm in der Wanddicke messen und in einzelnen kürzeren Abständen ausgezogen sein. Das Rohr ist ein schwer schmelzbares, streng flüssiges, bleifreies Glasrohr. Das freie Ende der Röhre ist in eine feine Spitze ausgezogen und dient zum Anzünden des Wasserstoffgases. Die einzelnen Glasstücke des Apparates sind mit Hilfe von schwarzem vulkanisiertem Kautschuk möglichst so aneinander geschaltet, daß über die dünneren, einander genäherten Glasröhren eine weitere Glasröhre geschoben ist und eine unmittelbare Berührung des verbindenden Kautschukstückes mit den flüssigen oder gasförmigen Inhaltmassen des Apparates möglichst ausgeschlossen ist. Durch reines Zink und verdünnte Schwefelsäure (1 Schwefelsäure auf 5 bis 8 Wasser) wird in dem Kolben Wasserstoffgas entwickelt. Durch Überspannen eines Zinkstückchens mit einem reinen Platindraht oder durch 1 bis 2 Tropfen von Platinchloridlösung, welche in den Kolben hineingebracht werden, kann man die Wasserstoffgasentwicklung steigern. Durch Abschluß des ausgezogenen Endes der Reduktionsröhre mit Hilfe einer Fingerkuppe überzeugt man sich, ob alle Teile des Apparates luftdicht aneinander schließen.

Durch einen sogenannten Vorversuch, bei dem in dem Kolben aus Stückchen von reinem Zink und etwas verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt wird, prüft man zunächst die Reinheit des verwendeten Zinks und der Schwefelsäure. Man bringt die Wasserstoffgasentwicklung in Gang und erhitzt die Reduktionsröhre an einer Stelle mittelst eines Bunsenbrenners. Wenn auf

diese Weise bei Unterhaltung der Wasserstoffentwicklung durch 1 bis 1½ Stunden sich hinter der erhitzten Stelle der Reduktionsröhre im engen Teile kein Anflug eines Arsenspiegels gebildet hat, können die Zusammenstellung des Apparates und die verwendeten Chemikalien als gebrauchstüchtig angesehen werden. Man kann etwa ¼—½ Stunde, nachdem die Wasserstoffentwicklung in Gang gebracht wurde, an dem ausgezogenen Ende der Reduktionsröhre mit einem Zündhölzchen das ausströmende Wasserstoffgas anzünden.

Nachdem man bei ungestörtem Gang der Wasserstoffgasentwicklung sich von dem fehlerfreien Funktionieren des Apparates hinreichend überzeugt hat, kann man sich an die Prüfung der von der Meyerschen Schmelze gewonnenen Lösung heranwagen. Man mißt vorerst die Menge dieser Flüssigkeit genauestens und verwendet für die Prüfung auf Arsen ¼ oder ⅕ des wässerigen Auszuges. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit des Arsennachweises genügt die angegebene Teilmenge vollkommen. Man bringt also den für die Untersuchung bestimmten Bruchteil der Lösung in ganz kleinen Quantitäten und in mehreren Absätzen durch den Trichter in den Kolben, in welchem die Wasserstoffgasentwicklung aus Zink und verdünnter Schwefelsäure erfolgt. Der Bunsenbrenner ist schon von dem Vorversuche an der Reduktionsröhre vor einer verengten Stelle zum Glühen der Röhre in Verwendung. Man kann an mehreren verjüngten Stellen des Reduktionsrohres ebenso viele Bunsenbrenner gleichzeitig zum Glühen der Reduktionsröhre verwenden. Ist in der zu untersuchenden Flüssigkeit arsensaures Natrium in Lösung, so entsteht in dem Entwickler des Wasserstoffgases durch die Einwirkung des letzteren auf die Arsensäure und arsenige Säure durch Reduktion Arsenwasserstoff H_3As . Dieser wird in der Glühhitze durch den Bunsenbrenner an der Reduktionsröhre unter Ausschluß von Sauerstoff in metallisches Arsen As gespalten, welches sich im verengten Teile der Röhre während des Durchstreichens über die erhitzte Wand der Glasröhre als brauner bis schwarzer, glänzender Spiegelbelag von metallischem Arsen abscheidet. Die angezündete Wasserstoffflamme brennt bei Gegenwart von Arsen mit bläulichweißer Flamme. An einem kalten Porzellanstückchen läßt sich durch Berühren der Wasserstoffflamme ein grauer Belag von metallischem Arsen erhalten, welcher zur näheren Identifizierung verwendet wird.

Zum Unterschiede von dem Antimonspiegel verschwindet ein von Arsen herrührender Fleck beim Befeuchten mit Natriumhypochloritlösung ($2 AsH_3 + 3 NaClO = 3 NaCl + 6 H + As_2O_3$). Die Lösung von unterchlorigsaurem Natrium wird erhalten, wenn man Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natrium einleitet; die Lösung darf kein freies Chlor enthalten, somit nicht nach Chlor riechen.

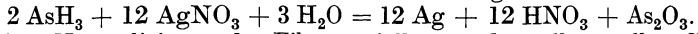
Arsenflecke scheiden, wenn man sie in einer Schale mit einem Splitter Jod überdeckt, gelbbraunes Arsenjodür AsJ_3 aus, welches sich beim Anhauchen entfärbt; bringt man auf die gleiche Stelle einen Tropfen von Schwefelwasserstoffwasser, so bildet sich gelbes Schwefelarsen As_2S_5 .

Betupft man einen Arsenfleck mit einem Tropfen Schwefelammonium und erwärmt gelinde, so löst sich derselbe vollständig auf; verdampft man hierauf vorsichtig zur Trockne, so hinterbleibt ein reingelber Flecken von Schwefelarsen, der mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet nicht verschwindet.

Löst man einen Arsenfleck in einem Tropfen heißer Salpetersäure und fügt einen Tropfen Silbernitratlösung hinzu, worauf man einen mit Ammoniak benetzten Glasstab über die Lösung hält, ohne sie jedoch zu berühren, so färbt sich die Lösung von arsenigsaurem Silber Ag_3AsO_3 gelb, oder von arsensaurem Silber Ag_3AsO_4 rot; auf Zusatz von Ammoniak verschwindet die Farbe.

Leitet man durch eine Reduktionsröhre mit dem Arsenspiegel Schwefelwasserstoff H_2S , während die Glasröhre erhitzt wird, so entsteht gelbes Arsen-

sulfid As_2S_5 . Wird der Arsenwasserstoff in eine verdünnte, mit Salpetersäure angesäuerte, wässrige Silbernitratlösung eingeleitet, so fällt schwarzes, metallisches Silber aus und das Filtrat enthält arsenige Säure:



Nach dem Neutralisieren des Filtrates fällt aus demselben gelbes Silberarsenit Ag_3AsO_3 aus.

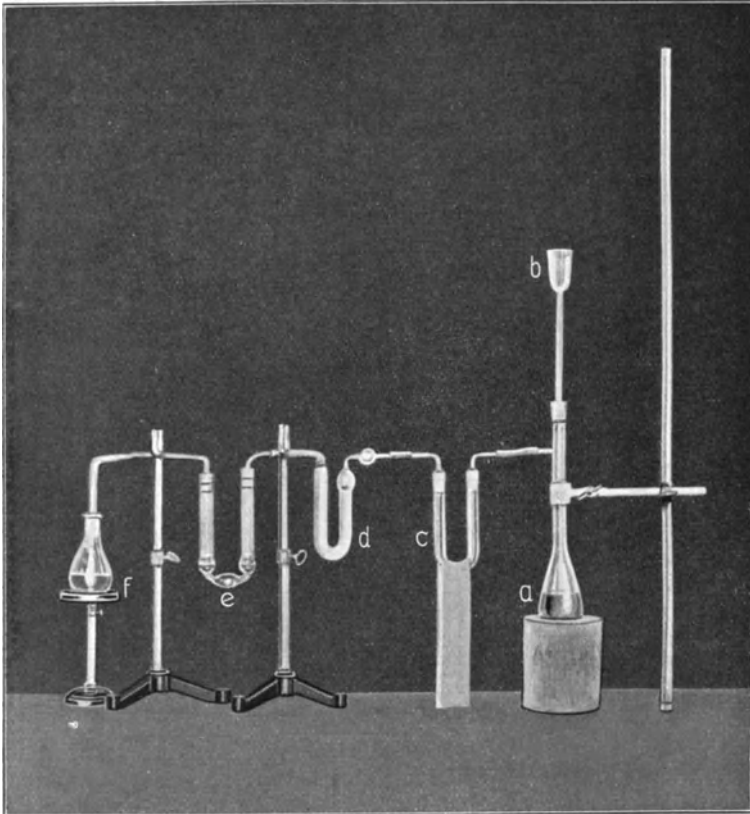


Fig. 20. Einrichtung zur gewichtsmäßigen Bestimmung des Arsens: a Kölbchen zur Entwicklung von Wasserstoffgas aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure (1: 5—8) mit Trichter b zum Nachgießen der Schwefelsäure, in der Klemme zur Befestigung des Kölbchens a auf dem Fußbrett, c U-Röhre mit durch Kalilauge benetzten Bimssteinstückchen zur Bindung der Säure und von Schwefelwasserstoffgas, d U-Röhrchen mit körnigem Kaliumchlorid zum Trocknen des Wasserstoffgases, Peligotsches Röhrchen e und Kölbchen f mit $\frac{1}{100}$ Normal-Silbernitratlösung und etwas verdünnter Salpetersäure, zwei Stützgabeln, auf denen das Peligotsche Röhrchen ruht.

Leitet man Arsenwasserstoff AsH_3 durch eine mit Kalilauge benetzte oder Kalihydroxydstückchen enthaltende Röhre, so wird beigemengter Antimonwasserstoff SbH_3 zerstört, nicht aber AsH_3 .

Der Arsenspiegel ist beim Glühen leichter flüchtig als der Antimonspiegel. Der nicht angezündete Arsenwasserstoff riecht knoblauchartig, der Antimonwasserstoff ist geruchlos.

Der Arsenspiegel entsteht aus dem Arsenwasserstoff nach folgender Gleichung: $\text{AsH}_3 = \text{As} + 3 \text{H}$. Aus arseniger Säure H_3AsO_3 oder deren Anhydrid As_2O_3 , Arsenitrioxyd, entsteht durch Wasserstoff in statu nascendi Arsenwasserstoff nach folgender Gleichung: $\text{As}_2\text{O}_3 + 12 \text{H} = 2 \text{AsH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Der Nachweis des Arsens im Marsh-Liebigschen Apparate beansprucht viel Zeit, da man die Entwicklung des Wasserstoffgases durch 5, 6 und mehr

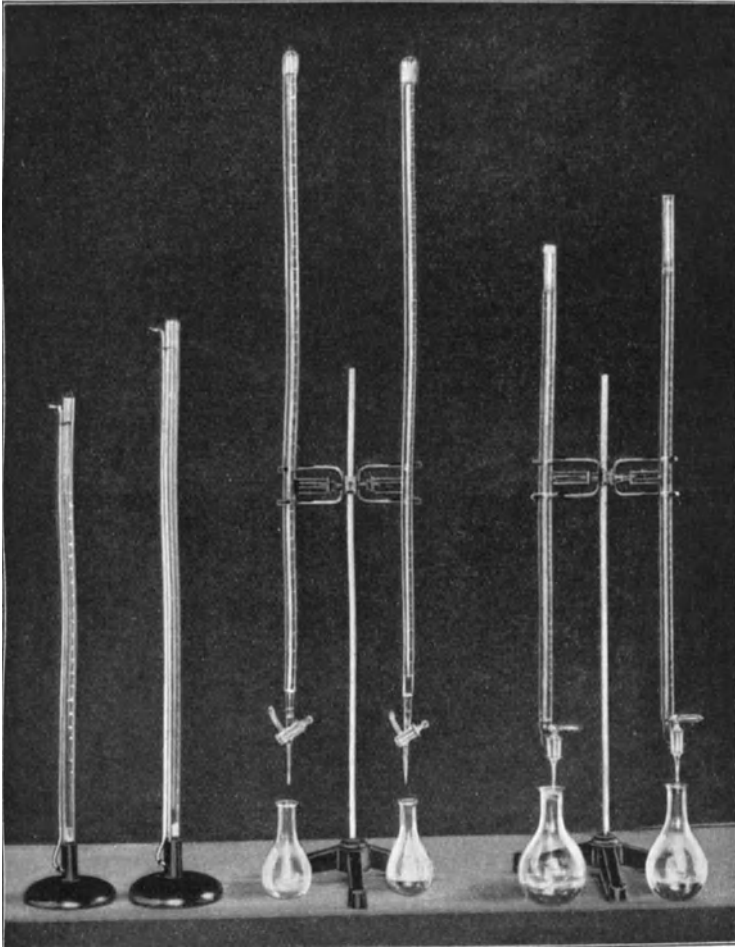
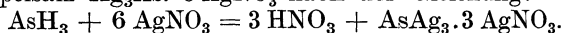


Fig. 21. Büretten in verschiedener Ausführung zum Titrieren von Flüssigkeiten.

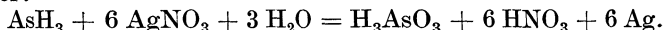
Stunden im Gange erhalten muß, wenn man sicher geringste Spuren von Arsen nicht übersehen will. Der Arsenspiegel kann als untrügliches Beweismittel dem Gerichte vorgelegt werden. Der nicht verarbeitete Teil der Lösung wird in einem reinen Glaskölbchen aufbewahrt, signiert, und kann jederzeit für eine weitere Prüfung oder für die gewichtsmäßige Bestimmung des Arsens verwendet werden.

Eine quantitative Bestimmung des Arsens in dem Untersuchungsobjekte kann durch Abschätzung und Vergleichung des erhaltenen Arsenspiegels

mit solchen, welche unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen aus einer bekannten Menge arseniger Säure hergestellt wurden, annäherungsweise getroffen werden. Eine genaue gewichtsmäßige Berechnung des Arsengehaltes wird in der Weise bewerkstelligt, daß man den zurückbehaltenen Teil der Lösung oder von diesem einen bestimmten Bruchteil im Marsh - Liebigschen Apparate nach gründlichster Reinigung desselben unter Anwendung einer Peligotschen Röhre untersucht (Fig. 20). Den im Apparate durch Zink und Schwefelsäure abgespaltenen Arsenwasserstoff leitet man in eine verdünnte Silbernitratlösung von bekanntem Titer ($\frac{1}{100}$ Normal-) + etwas Salpetersäure, welche in einer Peligotschen Röhre mit mehreren Kugeln oder in einer Peligotschen Röhre und dahinter noch in einem Kölbchen sich befinden. Wenn Arsenwasserstoff auf eine konzentrierte Lösung von salpetersaurem Silber einwirkt, so entsteht das gelbe Doppelsalz $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3 \text{AgNO}_3$ nach der Gleichung:



Ist die verwendete Silbernitratlösung, in welche der Arsenwasserstoff eingeleitet wird, zu wenig konzentriert, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber ab und daneben arsenige Säure. Der Vorgang ist folgender:



Ist die Gesamtmenge des gebildeten Arsenwasserstoffes in die Silbernitratlösung übergetreten, was man durch Vorhalten einer frischen Silbernitratlösung feststellen kann, so filtriert man die in beiden Röhren und in allen Vorlagen enthaltenen Silbernitratlösungen durch ein kleines Asbestfilterchen in einen Kolben, wäscht mit Wasser gut aus und titriert die unveränderte Silbernitratlösung mit $\frac{1}{100}$ Normal-Rhodan-Ammoniumlösung unter Anwendung von einer Eisenammoniak-Alaunlösung als Indikator. Hierzu verwendet man die in Fig. 21 dargestellten Büretten. Durch Bildung von Sulfozyanisen verursacht ein Überschuß von Rhodan-Ammoniumlösung eine lichtbraune bis rosarote Färbung der Flüssigkeit. Die Differenz zwischen der Menge der verwendeten Silbernitratlösung und der ermittelten, übrig gebliebenen, unzersetzten Lösung von salpetersaurem Silber entspricht der gefundenen Arsenmenge. 1 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Silbernitratlösung = 0,000125 g Arsen. Bei genauester Beachtung des Vorganges und Vermeidung aller Verluste kann man in diesem Versuche die kleinsten Mengen von Arsen mit Sicherheit gewichtsmäßig ermitteln. Ein bräunlicher deutlicher Anflug von metallischem Arsen (nach anderen von festem Arsenwasserstoff) in der Reduktionsröhre des Marsh-Liebigschen Apparates entspricht nach Otto = $\frac{1}{100}$ mg arseniger Säure. Es lassen sich bei sorgfältigem Arbeiten noch geringere Spuren von Arsen mittelst des Arsenspiegels erkennen. Die hervorstechendsten Unterschiede seien noch einmal gedrängt zusammengefaßt: der Arsenspiegel ist von stärkerem Glanze, von schwarzbrauner bis braunschwarzer Farbe und an den dünnsten Schichten gegen eine weiße Unterlage betrachtet braun; der Antimonspiegel hingegen stellt nicht einen zusammenhängenden, glänzenden Belag dar, er ist vielmehr wie ein braunschwarzer Staubüberflug bzw. Staubbelaag und erscheint von grau- bis silberweißer, in dunkles Schwarz übergehender Farbe. Ein gelber bis gelbräunlicher, körniger Belag rührt in der Regel von sublimiertem Schwefel her, welcher durch einen Überschuß von Schwefelwasserstoff, der von der Kalilauge nicht zurückgehalten wird, entsteht.

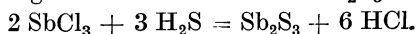
Zum Nachweise einer festen Arsenverbindung erhitzt man eine Probe auf Kohle in der Reduktionsflamme am besten gemischt mit Soda und Zyankalium; es entwickelt sich ein deutlicher, charakteristischer, knoblauchartiger Geruch von Arsenwasserstoff. — Zur weiteren Prüfung von festen Arsenverbindungen erhitzt man eine Probe derselben mit dem 3 bis 4 fachen eines Ge-

menges von Zyankalium und wasserfreiem Natriumkarbonat in einem trockenen Glühröhrchen. Es scheidet sich dabei in dem oberen kalten Teile des Röhrchens ein glänzender Belag von metallischem Arsen, Arsenspiegel, ab.

Antimon und Zinn.

Zum Nachweise von Antimon und Zinn verwendet man den nach Lösung der Meyerschen Schmelze in Wasser auf dem Filter zurückgebliebenen Niederschlag. Er kann aus pyroantimonsaurem Natrium und Zinnoxid bestehen. Der auf dem Filter befindliche Rückstand wird sorgfältig mit Wasser gewaschen und hierauf an der Luft getrocknet. Nunmehr verbrennt man in einem kleinen Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner das Papier vollständig und erhitzt nach Zusatz von kleinen Stückchen von Zyankalium bis zum Schmelzen und Beginn von Rotglut des Tiegelinhaltes. Durch Reduktion entsteht hierbei Antimon und Zinn unter dunkler Färbung der Schmelze; das Zinn kann sich in Form glänzender Metallkügelchen abscheiden. Nach dem Erkalten des Tiegels weicht man den Inhalt desselben in wenig Wasser auf und schabt mit einem spitzen Messer sorgfältig das Metall in ein Schälchen. In dem letzteren wird sich Antimon oder Zinn leicht ablageren, worauf die Metalle mit Wasser gewaschen und danach getrocknet werden können. Man übergießt nun das im Schälchen befindliche Metall mit etwas Salzsäure und erwärmt. Ist Zinn vorhanden, so lösen sich die Massen sogleich durch Bildung von Zinnchlorür SnCl_2 , das durch einige Tropfen von verdünnter Quecksilberchloridlösung HgCl_2 eine weiße Fällung von Quecksilberchlorür HgCl gibt: $\text{SnCl}_2 + 2 \text{HgCl}_2 = \text{SnCl}_4 + 2 \text{HgCl}$. Durch einen Überschuß des Fällungsmittels wird das Quecksilberchlorür zu grauem, metallischem Quecksilber reduziert, das beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure sich zu Quecksilberkügelchen zusammenschließt; $\text{SnCl}_2 + 2 \text{HgCl} = \text{SnCl}_4 + 2 \text{Hg}$. Auf diese Weise läßt sich die geringste Spur von Zinn erkennen.

Ist durch einen Fehlerfolg dieser Probe die Abwesenheit von Zinn erwiesen, so wird das Metall zur Prüfung auf Antimon in dem Schälchen mit Salzsäure übergossen und mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt. Es bildet sich dabei eine Lösung von Antimonchlorür SbCl_3 oder von Antimonchlorid SbCl_5 . Die überschüssige Salpetersäure wird durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Es kann sich hierbei durch Pyroantimonsäure $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ oder basisches Antimonchlorür eine weiße Trübung bilden. Durch Zusatz von Salzsäure schwindet diese Trübung. Wird in diese Lösung Schwefelwasserstoffwasser gegossen, so entsteht ein orange-farbener Niederschlag von Schwefelantimon Sb_2S_3 nach der Gleichung:



Die Lösung kann auch zur Erzeugung des Antimonspiegels in einer dem Marsh-Liebigschen Apparate ähnlichen Vorrichtung verarbeitet werden. Da Kaliumhydroxyd (d. i. Kalilauge) das entstehende Antimonwasserstoffgas nach Dragendorff störend beeinflusst, so bleibt bei der Versuchsanordnung Fig. 22 das Uförmige Röhrchen mit den durch Kalilauge benetzten Bimssteinen fort. Das entstehende Antimonwasserstoffgas durch Zink + verdünnte Schwefelsäure + Untersuchungsmaterial wird zum Trocknen nur durch eine Kalziumtrockenröhre geschickt. Die Abscheidung des Antimonspiegels erfolgt ganz ähnlich wie die des Arsenspiegels durch Reduktion des Antimonwasserstoffs zu metallischem Antimon in der Glühhitze unter Ausschluß von Sauerstoff. Das Antimon setzt sich als schwarzer staubiger Spiegel in der Reduktionsröhre hinter der erwärmten Stelle an: $2 \text{SbH}_3 = 2 \text{Sb} + 6 \text{H}$.

Leitet man den Antimonwasserstoff in eine verdünnte Lösung von Salpetersäure und salpetersaurem Silber, so wird unter Abscheidung von Antimon und Silber ein schwarzer bis brauner Niederschlag von Antimonsilber SbAg_3 entstehen: $\text{SbH}_3 + 3 \text{AgNO}_3 = \text{SbAg}_3 + 3 \text{HNO}_3$. Angezündet brennt Antimonwasserstoff mit bläulichgrüner Flamme, wobei sich weißes Antimonoxyd ab-

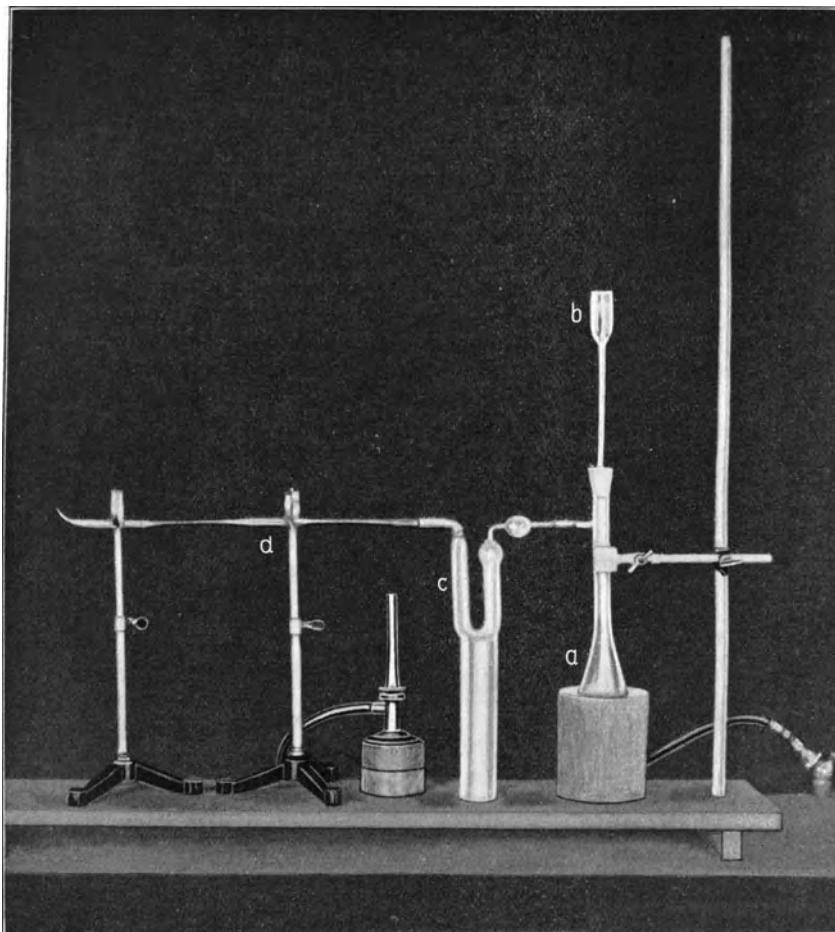


Fig. 22. Einrichtung zum Nachweis von Antimon. a Kölbchen zur Entwicklung von Wasserstoffgas aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure (1: 5—8) mit Trichter b zum Nachgießen der Schwefelsäure, in der Klemme zur Befestigung des Kölbchens a auf dem Fußbrett, c U-Röhrchen mit körnigen Chlorkalziumstückchen zum Trocknen des Wasserstoffgases, Bunsenbrenner zur Reduktion des Antimonwasserstoffes in der Glühhitze, Stützgabeln für die Reduktionsröhre d, welche an mehreren Stellen ausgezogen ist und in eine Spitze ausläuft; Korkverbindung zwischen Kölbchen a und Trichter b.

scheidet: $2 \text{SbH}_3 + 6 \text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Hält man ein Stückchen einer Porzellanschale oder den Deckel eines Porzellantiegels in die Flamme des Antimonwasserstoffes, so setzt sich metallisches Antimon ab nach der Gleichung: $2 \text{SbH}_3 + 3 \text{O} = 2 \text{Sb} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Wird durch die Reduktionsröhre mit dem Antimon-

spiegel unter Erwärmen derselben Schwefelwasserstoff durchgeleitet, so entsteht orangefarbenes Antimontrisulfid Sb_2S_3 .

Antimontrioxyd Sb_2O_3 gibt, in Kalilauge gelöst, mit salpetersaurem Silber einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber und Silberoxyd, der in Ammoniak nur teilweise (Silberoxyd) löslich ist. Mit Salzsäure und Jodkalium gekocht, löst sich Antimontrioxyd zu einer schwach gelben Flüssigkeit, ohne daß Jod frei wird.

Antimonpentoxyd Sb_2O_5 erzeugt, in Kalilauge gelöst, mit Silbernitrat einen gelblichweißen Niederschlag von antimonsaurem Silber Ag_3SbO_4 , der in Ammoniak vollkommen löslich ist. Bleibt hierbei ein schwarzer Rückstand, so deutet dies auf die Gegenwart von Antimontrioxyd. Mit Salzsäure und Jodkalium zum Sieden erwärmt, gibt Antimonpentoxyd eine dunkelbraune Lösung, welche freies Jod enthält. Blaufärbung von Stärkekleister.

Quecksilber, Blei und Kupfer.

Der in Schwefelammonium unlösliche, auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand von dem durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entstandenen Niederschlag kann Quecksilber, Blei und Kupfer als Sulfide (HgS , PbS und CuS) enthalten. Es muß hier besonders betont werden, daß der größte Teil des Bleies schon in der durch Oxydation der organischen Massen gewonnenen Flüssigkeit als weißer Niederschlag von Chlorblei PbCl_2 vorhanden ist und aus der Lösung durch Schwefelsäure als Bleisulfat PbSO_4 abgeschieden werden kann. Zur Vornahme dieser Ausfällung des Bleisulfates darf die Flüssigkeit nicht sehr sauer reagieren. Es empfiehlt sich, die saure Reaktion durch Alkali etwas abzustumpfen. Der vom Schwefelammonium zurückbleibende Niederschlag wird zur Entfernung aller organischen Substanzen samt dem Filter in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure übergossen und mit chloresaurem Kalium bis zur vollständigen Zerstörung des Papierses versetzt. Die Metallsulfide werden hierbei oxydiert und gehen als Chloride HgCl_2 , PbCl_2 und CuCl_2 in Lösung. Zur Entfernung der überschüssigen Säure wird die Flüssigkeit in dem Schälchen stark eingedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. In die Flüssigkeit leitet man hierauf Schwefelwasserstoffgas, wobei Quecksilber- und Bleisulfid HgS und PbS als pulveriger, schwarzer Niederschlag und Kupfersulfid CuS als schmierige, schwarzbraune Trübung ausfallen. Nach der vollständigen Fällung durch Schwefelwasserstoffgas läßt man den Niederschlag sich absetzen, schüttet die Flüssigkeit vorsichtig ab und wäscht den Niederschlag in einem spitz zulaufenden Champagnerglase oder auf einem mit Glaswolle locker verstopften kleinen Trichter. Der gesammelte Niederschlag wird danach sorgfältig in ein abgewogenes Schälchen mit der Spritzflasche zusammengespritzt. Dieses vollständige Sammeln des Niederschlages muß mit der größten Geduld vor sich gehen. Die abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem großen Becherglase, um kleinere Teilchen des Niederschlages nicht zu verlieren. Mittelst eines kleinen Platinspatels lassen sich alle Teile des Niederschlages meistens wieder vereinigen. Der im Schälchen zusammengebrachte Niederschlag, welcher von allen Spuren der chloridhaltigen Flüssigkeit gut ausgewaschen sein muß, wird nunmehr abgetrocknet und danach gewogen. Übergießt man den Niederschlag mit wenig verdünnter Salpetersäure und erwärmt, ohne daß eine Änderung eintritt, so ist Quecksilbersulfid HgS vorhanden. Man gibt hierauf in die Schale Salzsäure hinzu, erwärmt abermals auf dem Wasserbade bis zur Trockne und löst den Rückstand in Wasser. Die Lösung enthält das Quecksilber, welches durch Zusatz einer frisch bereiteten Lösung von Zinnchlorür SnCl_2 als weißer Niederschlag von Quecksilberchlorür HgCl_2 abgeschieden

wird: $\text{SnCl}_2 + 2 \text{HgCl}_2 = \text{SnCl}_4 + 2 \text{HgCl}$. Zusatz von größeren Mengen des Zinnchlorürs gibt eine graue Färbung durch Reduktion zu metallischem Quecksilber, welches sich, nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit mit Salzsäure gekocht, zu glänzenden Kügelchen vereinigt: $\text{SnCl}_2 + 2 \text{HgCl} = 2 \text{Hg} + \text{SnCl}_4$. Bringt man in die Lösung eine mittelst Salpetersäure sorgfältig gereinigte Kupfermünze und berührt dieselbe mit einem Zinkstäbchen, so schlägt sich auf dem blanken Kupfer ein grauer Überzug von metallischem Quecksilber nieder. Durch Verreiben desselben mit dem Finger erhält man einen zusammenhängenden Quecksilberbelag auf der Münze.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers gießt man die ganze Flüssigkeit in ein Becherglas und fällt durch Zinnchlorürlösung SnCl_2 unter Anwendung von gelinder Wärme auf dem Wasserbade das ganze metallische Quecksilber aus. Darauf gießt man die über dem Quecksilber angesammelte Flüssigkeit vorsichtig ab, bringt das Quecksilber in ein abgewogenes Schälchen, in welchem es wiederholt gewaschen und getrocknet wird, und saugt die letzten Tropfen des Waschwassers mit Fließpapier behutsam ab. Durch einige Tropfen Salzsäure kann man das in dem Schälchen fein zerteilte Quecksilber unter gelindem Erwärmen und vorsichtigem Schütteln zu größeren Tropfen vereinigen. Das Gewicht des getrockneten Quecksilbers wird sodann auf der analytischen Wage bestimmt.

Blei.

Ist der durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas erhaltene, im Schälchen gesammelte Niederschlag Bleisulfid PbS , so tritt auf Zusatz von Salpetersäure eine Entfärbung auf. Verdampft man hierauf die Lösung in der Abdampfschale und setzt etwas Schwefelsäure hinzu, um sämtliche Salpetersäure zu verflüchtigen, so bleibt ein weißer Rückstand von schwefelsaurem Blei PbSO_4 übrig. Dieser Niederschlag von Bleisulfat wird mit dem Niederschlag von schwefelsaurem Blei, der sich bei der Zerstörung der organischen Massen als Bleichloridfällung und hierauf durch Zusatz von Schwefelsäure als Bleisulfat abscheiden ließ, vereinigt. Die Untersuchung kann nunmehr gleichzeitig mit den vereinigten Niederschlagsmassen vor sich gehen. Es ist aber ebensogut möglich, die Durchführung der Analyse mit jedem der Bleisulfatniederschläge für sich zu bewerkstelligen. Man dampft den Rückstand von schwefelsaurem Blei auf dem Wasserbade ein und zwar bis zur vollkommenen Trockne. Kommt hierbei eine dunkle Färbung zum Vorschein, so beweist dies die Gegenwart von organischer Substanz. Auf Zusatz von einigen Körnchen chlorsaurem Kali verschwindet bei vorsichtigem Erwärmen auch die letzte Spur derselben. Den zurückbleibenden pulverigen, weißen Niederschlag von schwefelsaurem Blei wäscht man hierauf mit Wasser zusammen und füllt denselben in ein spitz zugehendes Champagnerglas. Im übrigen wird das Sammeln des Niederschlages in gleicher Weise vollendet wie beim Quecksilbersulfidniederschlag. Das gesammelte Bleisulfat kann hierauf in dem Glase, in welchem es vereinigt wurde, durch kohlen-saures Ammonium oder saures kohlen-saures Natrium in Lösung gesetzt werden. Nach mehrstündigem Einwirken des kohlen-sauren Alkalis, wobei der abgeschiedene Bodensatz öfters aufgerührt wird, gießt man die klare Flüssigkeit ab, setzt nochmals eine Lösung des kohlen-sauren Salzes hinzu, läßt absetzen, dekantiert und wäscht das entstandene, kohlen-saure Blei wiederholt durch Aufgießen von Wasser ab. Auch dieser Vorgang erfordert viel Geduld und Aufmerksamkeit, um die pulverigen Massen vollständig zusammen zu bringen. Die in den abgossenen Waschwässern enthaltenen Spuren von kohlen-saurem Blei bringt man, nachdem sie sich auf dem Boden abgesetzt haben, nach Abgießen des darüber stehenden Wassers zu den übrigen Pulver-

massen. Das kohlen saure Blei PbCO_3 wird hierauf in einem Glasröhrchen mit Wasser übergossen und durch tropfenweises Zusetzen von Salpetersäure gelöst. Es entsteht eine vollständig wasserhelle Lösung von Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: $\text{PbCO}_3 + 2 \text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Mit dieser Lösung von salpetersaurem Blei können die Identitätsbestimmungen ausgeführt werden. Eine Lösung von Kaliumchromat K_2CrO_4 erzeugt durch Bildung von chromsaurem Blei PbCrO_4 einen gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit wenig Kalilauge in rotes basisches Bleichromat $\text{PbCrO}_4 + \text{PbO}$ umwandelt. Ein Überschuß von Kalilauge führt das rote Bleichromat wieder in gelbes über: $\text{PbCrO}_4 + 4 \text{KOH} = \text{Pb}(\text{OK})_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Salzsäure fällt aus einer konzentrierten Lösung weißes Chlorblei PbCl_2 aus, welches in viel Wasser, namentlich beim Erhitzen, sowie in verdünnter Salpetersäure löslich, in Ammoniak aber unlöslich ist. Schwefelsäure fällt weißes, in Wasser und Säure unlösliches Bleisulfat PbSO_4 , löslich in Kalilauge, sowie in Ammoniumtartrat bei Gegenwart von Ammoniak.

Will man das Blei gewichtsmäßig bestimmen, so kann man dasselbe als schwefelsaures Blei PbSO_4 in ein Porzellanschälchen zusammenspülen, gut austrocknen und in einem tarierten Wägschälchen abwägen.

Kupfer.

Wenn der durch Schwefelwasserstoffgas abgeschiedene Niederschlag Kupfersulfid CuS darstellt, so wird durch Zusatz von Salpetersäure eine blaue Kupfersalzlösung gebildet. Dampft man hierauf bis zur Trockne ein und verjagt durch einige Tropfen Schwefelsäure die letzten Reste von Salpetersäure unter gelindem Erwärmen, so ergibt sich ein blauer Rückstand. Etwa vorhandene, organische Massen, deren Gegenwart sich durch dunkle Nachfärbung beim Abdampfen der Salpetersäure anzeigt, werden durch einige Körnchen von chloresurem Kalium unter gelindem Erwärmen beseitigt. Der nicht mehr nachdunkelnde Rückstand wird in Wasser gelöst. Diese wässrige Lösung dient zum Nachweis des Kupfers.

Ammoniak NH_3 oder Ammoniumkarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ fällen grünlichblaues basisches Kuprisalz, welches sich im Überschuße des Fällungsmittels mit tiefblauer Farbe löst: $2 \text{CuSO}_4 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 (\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3) + 5 \text{H}_2\text{O}$. In sehr starker saurer Lösung tritt Blaufärbung durch Bildung von Kupriammoniumsalsen ohne Fällung auf.

Gelbes Blutlaugensalz $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$ erzeugt einen rotbraunen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Kupriferrozyamid $\text{Cu}_2\text{FeC}_6\text{N}_6$, bei sehr starker Verdünnung nur rötliche Färbung.

Metallisches Eisen oder Zink überzieht sich in Berührung mit Kupferlösungen mit einem roten Überzug von metallischem Kupfer, der bei starker Verdünnung erst nach einiger Zeit sich ausbildet.

Blankes Platinblech, auf welches ein Zinkstückchen gelegt wird, beschlägt sich in kupferhaltigen Lösungen bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure selbst bei sehr geringen Kupfermengen mit einem roten Kupferüberzug.

Kalilauge fällt hellblaues voluminöses Kuprihydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das im Überschuße in der Kalilauge unlöslich ist und beim nachfolgenden Kochen in schwarzes Kupferoxyd CuO übergeht: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{KNO}_3$; $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$.

Schwefelwasserstoff H_2S fällt schwarzes Schwefelkupfer CuS , welches in heißer Salpetersäure und in Zyankalium, spurweise auch in Schwefelammonium löslich ist.

Eisen.

Der durch Schwefelwasserstoffgas entstandene und in Schwefelammonium unlöslich gebliebene Niederschlag kann auch Eisensulfid enthalten (FeS). Dasselbe wird durch Zusatz von Salpetersäure zu Eisenoxyd Fe_2O_3 oxydiert; durch gelbes Blutlaugensalz scheidet sich Berlinerblau $\text{Fe}_4(\text{FeC}_6\text{N}_6)_3$ ab.

Kadmium.

Ist in der zur Untersuchung auf Kupfer bestimmten Lösung durch Zusatz von Ammoniak im Überschusse eine tiefblaue Färbung nicht aufgetreten, wodurch das Fehlen von Kupfer zu erschließen ist, so verwendet man dieselbe zur Prüfung auf die Anwesenheit von Kadmium. Man leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, wobei sich Kadmium als gelber Niederschlag von Kadmiumsulfid CdS abscheidet. Ein etwa rötlich oder bräunlich gefärbter Niederschlag, welcher beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entstanden ist, wird abfiltriert und auf der Kohle in der Lötrohrflamme erhitzt. Bei Gegenwart von Kadmium entsteht ein brauner Beschlag.

Wismut.

Wenn durch Ammoniakzusatz in der auf die Anwesenheit von Kupfer geprüften Lösung ein weißer Niederschlag entstanden ist, so kann er aus Wismuthydroxyd Bi(OH)_3 bestehen. Zur Sicherung des Beweises für die Anwesenheit von Wismut löst man den erhaltenen Niederschlag, nachdem er abfiltriert und gewaschen worden ist, auf dem Filter in einigen Tropfen heißer, verdünnter Salzsäure und wäscht das Filter mit viel Wasser nach. Bei Gegenwart von Wismut entsteht jetzt ein weißer Niederschlag von Wismutoxychlorid BiOCl , welcher in Weinsäure zum Unterschiede von Antimon unlöslich ist. Wird dieser Niederschlag von Wismutoxychlorid in Salzsäure gelöst und Zinnchlorürlösung + Natronlauge im Überschusse zugefügt, so scheidet sich schwarzes Wismutoxydul BiO ab: $\text{Sn(OH)}_2 + 8 \text{KOH} + 2 \text{Bi(NO}_3)_3 = 2 \text{BiO} + \text{K}_2\text{SnO}_3 + 6 \text{KNO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes, in verdünnten Säuren und Alkalisulfiden unlösliches Wismutsulfid Bi_2S_3 . Kaliumchromat K_2CrO_4 fällt gelbes basisches Wismutchromat, welches in Kalilauge zum Unterschiede von Bleichromat unlöslich, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich ist. Kaliumjodid fällt braunes Wismutjodid BiJ_3 oder Wismutoxyjodid BiOJ .

Chrom und Zink.

Das Filtrat von dem durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entstandenen Niederschlag enthält Zink und Chrom. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird zunächst in einer Abdampfschale auf dem Wasserbade auf etwa $\frac{1}{4}$ der Masse eingedampft und in zwei gleiche Teile geteilt.

Die erste Hälfte wird zur Prüfung auf Zink durch Ammoniak alkalisch gemacht, wobei eine dunkle Färbung der Lösung entsteht; danach wird Schwefelammonium im Überschusse zugesetzt. Es entsteht ein Niederschlag, da Eisen in der Regel in den verarbeiteten Organen vorhanden ist, welches als Eisensulfid sich abscheidet. Auch phosphorsaure Salze der Erdalkalimetalle fehlen fast nie. Nachdem sich der flockige Niederschlag abgeschieden hat, versetzt man mit Eisessig bis zur sauren Reaktion und rührt tüchtig um. Nach einigem Stehen hellt sich der Niederschlag auf, da das Schwefeleisen, welches durch Schwefelammonium gefällt wurde, sich z. T. wieder auflöst. Auch die Phosphate der alkalischen Erden und ev. Chromhydroxyd gehen in Lösung. Der Niederschlag wird nunmehr filtriert, gewaschen, getrocknet und nach Befeuchten mit einer Lösung von Ammoniumnitrat in einem Porzellantiegel gegläht. Der Rückstand im Tiegel wird unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure hierauf in Schwefelsäure gelöst, die Lösung behufs Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand im Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtriert. In dieser Flüssigkeit ist Zink als schwefelsaures Salz ZnSO_4 vorhanden. Seine Gegenwart wird nachgewiesen, indem man in eine

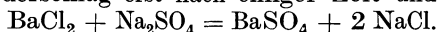
Probe der Lösung Schwefelwasserstoffgas einleitet und essigsäures Natrium hinzusetzt. Es scheidet sich Schwefelzink ZnS als flockiger, weißer Niederschlag ab. In einer anderen Probe erzeugt Natronlauge bei vorsichtigem Zusetzen eine weiße Fällung von Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$, das sich im Überschusse der Natronlauge wieder auflöst. Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in dieser Lösung einen weißen Niederschlag von Schwefelzink ZnS . Schwefelammonium fällt weißes Schwefelzink: $(NH_4)_2S + ZnSO_4 = ZnS + (NH_4)_2SO_4$. Schwefelzink ist in Essigsäure unlöslich, löslich in verdünnten Mineralsäuren. Zinkverbindungen geben mit Kobaltsalzlösungen befeuchtet und auf Kohle in der Lötrohrflamme geglüht eine schön grüne, ungeschmolzene Masse.

Die zweite Hälfte der vom Schwefelwasserstoffniederschlag erhaltenen Lösung wird zum Nachweise von Chrom bis zur Trockne verdampft, mit der doppelten Menge von gepulvertem Salpeter und Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Den zurückbleibenden Trockenrückstand bringt man in kleinen Portionen nacheinander in einen Porzellantiegel, in dem sich etwas geschmolzener Salpeter befindet, und erhitzt über dem Bunsenbrenner zur Rotglut, wenn eine Menge des Trockenrückstandes eingeschmolzen ist, bringt man neuerlich etwas davon in die Schmelze und setzt dieses vorsichtige Einschmelzen fort, bis alle Rückstände geglüht sind. Die gewonnene Schmelze wird abgekühlt, mit etwas Wasser erwärmt und filtriert. Bei Gegenwart von Chrom ist das Filtrat ziemlich intensiv gelb gefärbt. Noch 1 mg Kaliumchromat in 50 ccm Wasser läßt sich an der Gelbfärbung sicher erkennen. Eine Probe dieser klaren gelben Lösung wird mit schwefeliger Säure versetzt. Es entsteht durch Bildung von Chromalaun ein grüner oder grünblauer Umschlag der Farbe $NaCr(SO_4)_2$. Eine andere Probe wird mit Essigsäure angesäuert und gekocht, um salpetrige Säure und Kohlensäure zu entfernen. Bei Gegenwart von Chrom entsteht durch Zusatz einiger Tropfen von Bleiazetatlösung ein gelber Niederschlag von Bleichromat $PbCrO_4$; Bariumsalzlösungen liefern einen Niederschlag von gelbem Bariumchromat $BaCrO_4$ und Silbersalzlösungen einen roten Niederschlag von Silberchromat Ag_2CrO_4 .

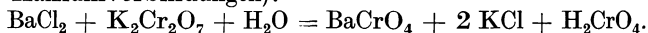
Barium, Blei und Silber.

Der Niederschlag, welcher nach der Zerstörung der organischen Substanzen durch chlorsaures Kalium und Salzsäure abgeschieden wurde, wird auf dem Filter gründlich mit Wasser gewaschen, hierauf in einem Tonteller gut getrocknet und mit einem Gemenge fein pulverisierten Natriumnitrats und Natriumkarbonats (2 Teile Salpeter auf 1 Teil kohlen-saures Natrium) gut verrieben. In einem Porzellantiegel wird hierauf über dem Bunsenbrenner salpetersaures Natrium und kohlen-saures Natrium im Verhältnis von 2:1 in einer spärlichen Menge eingeschmolzen und unter fortwährendem Erwärmen eine kleine Menge des pulverigen Filterrückstandes in die Schmelze nach und nach eingetragen. Durch Glühen des Tiegels werden die restlichen Spuren von organischer Substanz vollständig oxydiert. Wenn die Schmelze bei der Rotglut nicht mehr nachdunkelt, so ist das ganze organische Gemenge zerstört. Im gegenteiligen Falle wird noch etwas Salpeter in die Schmelze eingetragen und von neuem zur Rotglut erhitzt, bis die Schmelze farblos bleibt. Man läßt nunmehr die Schmelze erkalten, weicht sie mit heißem Wasser etwas auf und spült sie in einen Kochkolben mit reichlich destilliertem Wasser. In die meist trübe Flüssigkeit leitet man durch mehrere Minuten Kohlensäure ein, um alles Barium und etwa vorhandenes Blei in Karbonat überzuführen. Hierauf erwärmt man die Flüssigkeit im Kolben auf dem Wasserbade bis zum Sieden, läßt erkalten, worauf sich ein Bodensatz von Bariumkarbonat $BaCO_3$, basischem Bleikarbonat

$2 \text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$, sowie metallischem Silber Ag — im letzterem Falle ist der Bodensatz grau gefärbt — abscheiden kann. Der Bodensatz wird hierauf auf einem Filter gesammelt, mit heißem Wasser gewaschen und danach in wenig schwach verdünnter, heißer Salpetersäure gelöst. Die salpetersaure Lösung wird in einem Porzellanschälchen zur Trockne eingedampft, der Rückstand im Wasser gelöst und aus der Lösung Silber durch verdünnte Salzsäure kochend-heiß als Silberchlorid AgCl gefällt. Der entstandene Niederschlag von Silberchlorid wird abfiltriert; das Blei ist im heißen Filtrate als Bleichlorid PbCl_2 in Lösung. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat fällt ein schwarzer Bleisulfidniederschlag heraus. Der Niederschlag von Bleisulfid wird abfiltriert; das Bariumsulfid befindet sich im Filtrate in Lösung. Zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes wird das Filtrat auf dem Wasserbade gehöri gekocht. Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffgases aus der Flüssigkeit fällt man durch verdünnte Schwefelsäure weißes Bariumsulfat BaSO_4 aus; nur in sehr verdünnten und namentlich stark sauren Lösungen entsteht der Bariumsulfatniederschlag erst nach einiger Zeit und sehr langsam:



Kaliumbichromat fällt gelbes Bariumchromat BaCrO_4 , welches in Essigsäure unlöslich, in Salz- oder Salpetersäure löslich ist (Unterschied von Strontium- und Kalziumverbindungen):



Der Niederschlag von Bariumsulfat, welcher auf dem Filter gesammelt und gut mit Wasser ausgewaschen wird, färbt, mittelst eines gut ausgeglühten Platindrahtes in die nicht leuchtende Bunsenflamme gehalten, diese lebhaft gelbgrün. Spektroskopisch zeigen das Barium und seine Salze eine große Zahl von Linien zwischen den Fraunhoferschen Linien C und F, von denen namentlich die zwei grünen zwischen E und F charakteristisch sind und alle übrigen an Intensität übertreffen. Noch $\frac{1}{1000}$ mg des Bariumsalzes läßt diese spezifische Spektralerscheinung deutlich erkennen.

Zur Sicherung des Nachweises von Silber wird der durch kochende, verdünnte Salzsäure abgeschiedene, weiße Niederschlag von Silberchlorid in einem Porzellantiegel mit etwas Zyankalium geschmolzen. Man läßt die Schmelze erkalten und nimmt sie hierauf in heißem Wasser auf. Es bleibt metallisches Silber ungelöst.

Der durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas erhaltene, schwarze Niederschlag von Bleisulfid wird in heißer Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen und filtriert. Eine Probe des Filtrates mit Schwefelsäure und Kaliumchromat versetzt, erzeugt einen gelben Niederschlag von chromsaurem Blei PbCrO_4 .

Damit ist die Erörterung der Methoden zum Nachweise der wichtigeren Metallgifte erschöpft. Um eine genaue Ein- und Übersicht über den etwas langwierigen Gang der Untersuchung zu gewinnen, sei zum Schlusse eine kurze Zusammenstellung der Einzelphasen des Verfahrens in der Zeitfolge ihres Ablaufes gegeben, aus der eine rasche Orientierung über den jeweiligen Verbleib der verschiedenen Metallgifte möglich ist:

1. Der Niederschlag, welcher nach der Zerstörung der organischen Substanzen durch Zuführen von Salzsäure und chlorsaurem Kalium sich abscheidet, enthält: Barium, Blei und Silber als ungelöste Chloride bzw. Sulfate.

2. Das Filtrat vom Niederschlage 1 birgt in Lösung alle anderen Metalle und Blei als lösliche Chloride.

3. Der durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat 2 gewonnene Rückstand, welcher auf dem Filter gesammelt wird, enthält: Blei, Kupfer, Quecksilber, Kadmium, Wismut, Arsen, Antimon, Zinn als ungelöste Sulfide.

4. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag 3 führt in Lösung: Chrom und Zink als lösliche Sulfide.

5. Der zurückbleibende Rückstand nach Lösung der durch Schwefelwasserstoffgas abgeschiedenen Fällung 3 in Schwefelammonium birgt: Blei, Kupfer, Quecksilber, Kadmium, Wismut als unlösliche Sulfide.

6. Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlag 5 enthält: Arsen, Antimon, Zinn als lösliche Sulfide.

7. Der Rückstand von der Lösung der Meyerschen Schmelze in Wasser führt: Antimon als pyroantimonsaures Natrium und Zinn als Zinnoxid ungelöst.

8. Das Filtrat von der wässerigen Lösung der Meyerschen Schmelze trägt: Arsen in Lösung als arsensaures Natrium.

In der gegebenen Darstellung der Methoden, betreffend das Verfahren beim chemischen Giftnachweise wird — wie dem aufmerksamen Leser nicht entgangen sein dürfte — ein besonderes Gewicht darauf gelegt, unter möglicher Einschränkung der Mengen des zu verarbeitenden Untersuchungsobjektes noch ein vollkommen ausreichendes Ergebnis der Analyse zu gewinnen. Die Erfahrungen an einem reichlichen Materiale lehren, daß die Verarbeitung weniger großer Quantitäten von Organbrei eine viel zuverlässigere, vollständigere und sorgfältigere Bewältigung der Auslaugung der Gifte, ihrer Abscheidung aus dem organischen Beiwerk und Reinigung von allen störenden lipoiden und Fettstoffen, von Eiweiß und eiweißartigen Abkömmlingen gestattet, als das Angehen großer Organquantitäten je ermöglicht. Die Bestrebungen der organischen Mikroanalyse (Emich, Pregl), die Identifizierung der minimalsten Mengen organischer Substanz auf einen ungeahnten Stand der Vervollkommnung zu bringen, haben auch bei unseren Arbeiten — natürlich unter Berücksichtigung der Besonderheit der Verhältnisse — ihre Nutzenanwendung zu finden, „si parva licet componere magnis.“

Die Vervollkommnung und der stetige Ausbau der Methoden des chemischen Giftnachweises und die außerordentliche Empfindlichkeit fast der meisten chemischen und biologischen Identitätsreaktionen (Phosphor, Salpetersäure, Blausäure, Chloroform, Anilin, Morphin, Strychnin, Atropin u. a.) eröffnen in dieser Richtung eine erfolgreiche Aussicht. Dabei wird das Hauptziel der Untersuchung außer auf eine weitest gehende Förderung der Ausschaltung aller störenden Beimengungen auf die möglichste Vermeidung auch der geringsten Verluste der Giftstoffe zu richten sein.

Der Schlüssel zur Lösung unserer Aufgaben liegt in der Erkenntnis, daß nur peinlichste Genauigkeit und höchst gesteigerte Gewissenhaftigkeit bei Verfolg der chemischen Arbeiten vom Anbeginn bis zum Schlusse den Ausgang derselben bestimmen. Unser Leitsatz sei daher bei jeder Untersuchung: „Quidquid agas, prudenter agas et respice finem!“

Literatur.

- Allard, Ed., Die Strychninvergiftung. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. 3. F. Bd. 25. Erg.-H. 1. S. 234.
Alt, Konrad, Untersuchungen über die Ausscheidung des subkutan injizierten Morphiums durch den Magen. Berl. klin. Wochenschr. 1889. Nr. 25. S. 560.
Arnold, C., Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.

- Autenrieth, W., Chem. Zentralbl. Bd. 37. 1. S. 376.
 Derselbe, Die Auffindung der Gifte. Tübingen 1909.
 Baumert, Dennstedt, Voigtländer, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. Braunschweig 1906.
 Beckurts, H., Arch. d. Pharmaz. 222. 653. 884.
 Berzelius, Jahresberichte 17. 191 (1837) und 20. 193 (1841).
 Blondlot, Journ. d. Pharm. et de Chim. Ser. 3. T. 40. p. 25 und Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 1. S. 129.
 Brieger, Über Ptomaine. 1885 und 1886. 3 Teile.
 Cloetta, Über das Auffinden von Strychnin im tierischen Körper. Virchows Arch. Bd. 35.
 Derselbe, Über das Verhalten des Morphins im Organismus und die Ursachen der Angewöhnung an dasselbe. Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 1903. Bd. 50.
 Dominicus, Nachweis des Strychnins in den Knochen. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 3. F. Bd. 28. S. 284.
 Donath, Das Schicksal des Morphins im Organismus. Pflügers Arch. 1886. Bd. 38.
 Dragendorff, Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte. St. Petersburg 1871.
 Derselbe, Bemerkungen in bezug auf die Nachweisbarkeit des Strychnins in verwesenden Kadavern. Virchows Arch. 1879. Bd. 76.
 Derselbe, Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften. Göttingen 1895.
 Dussard, Compt. rend. T. 43. p. 1126.
 Eliassow, Beiträge zur Lehre von dem Schicksal des Morphins im lebenden Organismus. Dissert. Königsberg 1882.
 Emmert, Der Kriminalprozeß Demme-Trümpy. Wien 1866.
 Emich, F., Lehrbuch der Mikrochemie. Wiesbaden 1911.
 Falck, F. A., Toxikologische Studien über das Strychnin. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 1874. N. F. Bd. 20 u. 21.
 Derselbe, Beitrag zum Nachweis des Strychnins. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 1884. N. F. Bd. 41.
 Derselbe, Lehrbuch der praktischen Toxikologie 1880.
 Faust, Über die Ursachen der Gewöhnung an Morphin. Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakologie. 1900. Bd. 44.
 Feddersen, Beitrag zur Atropinvergiftung. Berlin 1884.
 Fresenius, R., Verhalten der Salpetersäure im Marshschen Apparate. Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. Jahrg. 1863. S. 389 u. 390.
 Fresenius und Neubauer, Zeitschr. f. analyt. Chem. Jahrg. 1. S. 336.
 Fresenius, v. Babo, Liebigs Annalen der Chemie Bd. 49 und Pharm. 306 (1844).
 Geppert, Über das Wesen der Blausäurevergiftung. Berlin 1889.
 Grützner, Beiträge zur Physiologie der Harnsekretion. Virchows Arch. 1875. Bd. 11. S. 370.
 Hilger, Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institute und Laboratorium für angew. Chemie der Universität Erlangen. Bd. 2. S. 76.
 Derselbe, Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, forensen Chemie etc. Bd. 1. S. 14 und 30.
 Hofmann, Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 10. S. 225. und Chem. Zentralbl. 1870. S. 609.
 Husemann, August und Theodor, Die Pflanzenstoffe. Berlin 1871.
 Husemann, Handbuch der Toxikologie.
 Derselbe, Supplementband zum Handbuch der Toxikologie.
 Ipsen, C., Untersuchungen über das Verhalten des Strychnins im Organismus. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 3. F. Bd. 4. 1892. S. 15.
 Derselbe, Ein Fall von Salpetersäurevergiftung. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 3. F. Bd. 6.
 Derselbe, Untersuchungen über die Bedingungen des Strychnin-Nachweises bei vorgeschrittener Fäulnis. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 3. F. Bd. VII. 1894. S. 1.
 Derselbe, Zur Differentialdiagnose von Pflanzenalkaloiden und Bakteriengiften. Vierteljahrsschr. f. ger. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen. 3. F. Bd. X. 1895. S. 1—9.
 Derselbe, Über eine Methode zum chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 3. F. Bd. 18. 1899.
 Derselbe, Über den Nachweis von Atropin. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 3. F. Bd. 31.
 Derselbe, Zum Pflanzenalkaloidnachweis. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 3. F. Bd. 43. 1912. 2. Erg.-H. S. 273.
 Derselbe, Über das Verhalten des Morphins gegen Fäulnis. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 3. F. Bd. 45. 1. Erg.-H. S. 198.

- Ipsen, C., Über Akonitinvergiftung. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. 3. F. Bd. 47. Erg.-H. S. 180.
- Jeserich, P., Repertorium der analytischen Chemie 1882.
- Kauzmann, Beiträge für den gerichtlich-chemischen Nachweis des Morphins und Narkotins in tierischen Flüssigkeiten und Geweben. Dissert. Dorpat. 1866.
- Kippenberger, C., Beiträge zur Reinisolierung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloiden und glykosidartigen Körpern in forensen Fällen mit besonderer Rücksicht auf den Nachweis derselben in verwesenden Kadavern. Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 34. 1895.
- Derselbe, Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen. Berlin 1897.
- Kirchhoff, G. und Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen in Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie. Bd. 110. S. 167.
- Kobert, R., Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906.
- Derselbe, Über Zyan-Methämoglobin und den Nachweis der Blausäure. Stuttgart 1891.
- Kratter, J., Über einen Fall von Vergiftung durch Morphin. Mitteil. des Vereines der Ärzte in Steiermark. 15. Vereinsjahr 1878/79. S. 85.
- Derselbe, Ein Fall von Strychninvergiftung. Österreich. ärztl. Vereinszeitung. 1880. Nr. 6 u. 7.
- Derselbe, Untersuchungen über die Abscheidung von Strychnin durch den Harn. Wien. med. Wochenschr. 1882. Nr. 8, 9 u. 10.
- Derselbe, Beobachtungen und Untersuchungen über die Atropinvergiftung. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. N. F. Bd. 44. H. 1.
- Derselbe, Über die Bedeutung der Ptomaine für die gerichtliche Medizin. Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. N. F. Bd. 53.
- Derselbe, Über das Eindringen von Arsen aus der Friedhofserde in den Leichnam. Wien. klin. Wochenschr. 1890. Nr. 47.
- Derselbe, Über Phosphor und Arsen als Fruchtabtreibungsmittel. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. 3. F. Bd. 23. 1902.
- Derselbe, Erfahrungen über einige wichtige Gifte und deren Nachweis. Arch. f. Kriminalanthropol. u. Kriminalistik. Bd. 13, 14 und 16.
- Derselbe, Eine tödliche Physostigminvergiftung nebst Bemerkungen über den forensischen Nachweis. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. 3. F. Bd. 43. 2. Erg.-H. S. 262.
- Kunkel, A. J., Toxikologie.
- Lewin, Lehrbuch der Toxikologie. 1897.
- Liebig, Liebigs Annalen. Bd. 23. S. 207. 837.
- Derselbe, Liebigs Annalen. Suppl.-Bd. 7. S. 218 und 236 und Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 40. S. 668.
- Lieben, Liebigs Annalen. Suppl.-Bd. 7. S. 218 und Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 9. S. 265.
- Ludwig, E., Medizinische Chemie. Wien 1895.
- Löw, O., Ein natürliches System der Giftwirkungen. München 1893.
- Marméé, Untersuchungen zur akuten und chronischen Morphinvergiftung. Deutsch. med. Wochenschr. 1883. Nr. 14.
- Marquis, Über den Verbleib des Morphins im tierischen Organismus. Dissert. Dorpat 1896.
- Marsh, James, Edinburgh. New Philos. Journ. 1836 Oct. u. Liebigs Annalen Bd. 23. S. 207. 1837.
- Maschka, Handbuch der gerichtlichen Medizin. Bd. 2. Die Vergiftungen; von Schuchardt, Husemann, Seidel, Schauenstein. Tübingen 1882.
- Masing, Über das Auftreten des Strychnins im tierischen Körper. Pharmaz. Zeitschr. f. Rußland. 1867.
- Derselbe, Beiträge für den gerichtlich-chemischen Nachweis des Strychnins und Veratrin. Dissert. Dorpat 1868.
- Meyer, C., Über die Trennung von Antimon und Arsenik. Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 66. 1848. S. 236—238.
- Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 66. S. 238. 1855.
- Molitoris, H., Über das Verhalten des Strychnins im Vogeltierkörper. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. 3. F. Bd. 31. S. 329.
- Derselbe, Toxikologische Mitteilungen. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. 3. Folge. Bd. 33. S. 218.
- Nagelvort, J. B., Americ. Journ. of Pharm. 1896. Vol. 68. p. 374.
- Obolanski, Ein Beitrag zur Frage über den Nachweis des Kolchizins in Leichen. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. N. F. Bd. 48.
- Orfila, Lehrbuch der Toxikologie. 1854.
- Otto, R., Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Braunschweig 1896.

- Ottolenghi, Wirkung der Bakterien auf die Toxizität der Alkaloide. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 1896. 3. F. Bd. 12.
- Panzer, Th., Beiträge zur Kenntnis von der Widerstandsfähigkeit der Pflanzenalkaloide gegen Fäulnis. Chem. Zentralbl. 1902. S. 529.
- Pohl, Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 1893. Bd. 31.
- Pregl, Die quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen. Handb. der biochem. Arbeitsmethoden von E. Abderhalden. 1912.
- Ranke, Grundzüge der Physiologie des Menschen. Leipzig 1881. S. 429.
- Rieckher, Verhalten der Salpetersäure im Marshschen Apparat. Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 20. S. 3.
- Scheerer, Annalen der Chemie und Pharmazie. Bd. 112. S. 216.
- Schröder, Arch. f. experiment. Pathol. und Pharmakol. 1893. Bd. 31.
- Schmidtman, Handbuch der gerichtlichen Medizin. Bd. 1. 1905.
- Seidel, Schauenstein, Die Vergiftungen. Tübingen 1882.
- Selmi, Francesco, Alcaloidi cadaverici. Bologna 1881.
- Smita, Untersuchungen über den Phosphorgehalt der Zündhölzchen. Friedreichs Blätter f. gerichtl. Med. Bd. 46. 1895. S. 134.
- Sonnenschein, Handbuch der gerichtlichen Chemie. 1869.
- Derselbe, Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 9. S. 494 und Arch. d. Pharm. 193. S. 252.
- Straßmann, Die Begutachtung von Massenvergiftungen mit besonderer Berücksichtigung der Methylalkoholvergiftungen. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. 1913. 3. F. Bd. 45. 1. Erg.-H. S. 174.
- Tauber, Über das Schicksal des Morphins im tierischen Organismus. Arch. f. experim. Pathol. u. Pharm. 1890. Bd. 27.
- Taylor, Alfred Swaine, Die Gifte in gerichtlich-medizinischer Beziehung. Deutsch von Seydeler. 1862.
- Uslar und Erdmann, Annalen der Chemie und Pharmazie. 1861. Bd. 116—120.
- Walter, Fr., Untersuchung über die Wirkung der Säuren auf den tierischen Organismus. Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharm. 1877. Bd. 7. S. 148.
- Waßmuth, A., Übertritt des Phosphors auf menschliche und tierische Früchte. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswes. 3. F. Bd. 26. 1903.
- Willführ, G. W., Über den Tod durch Strychninvergiftung vom gerichtsärztlichen Standpunkt. Groß Archiv für Kriminalanthropologie und Kriminalistik. 1913. Bd. 52. S. 121—154.
- Wöhler und Siebold, Das forensisch-chemische Verfahren bei Arsenikvergiftungen. Siebolds Lehrb. d. gerichtl. Chemie. Berlin 1847.

Sachregister.

A

Aconitin 34, 43, 49.
Adonidin 34.
Aesculin 34.
Aether (Schwefel) 28, 34.
Aether-Arten 18.
Aetherische Öle 18, 32.
Aethylalkohol 28.
Aethylamin 34.
Aethylstrychnin 34.
Alkaloide 52.
Alkaloid-Reaktionen 49.
— allgemeine 49.
— einzelne 49.
Aloetin 34.
Aloin 34, 49, 52.
Ameisensäure 29.
Ammoniak 29.
Amygdalin 52.
Amylalkohol 18.
Amylamin 34.
Amylnitrit 30.
Analgen 34.
Anemonin 34.
Anilin 18, 30, 34.
Antifebrin 34, 52.
Antimon 65.
Antipyrin 34, 52.
Apomorphin 34, 49.
Arsen 58.
— qualitativer Nachweis 59.
— quantitativer Nachweis 63.
Arsenverbindungen, Nachweis von festen 64.
Aspidospermin 34.
Aspirin 52.
Atropin 34, 43, 49, 50.
Ausscheidungswege 8.
Ausscheidung und neuerliche Resorption 9.
Auswanderung der Gifte aus dem Organismus 12.

B

Barium 71.
Belladonin 50.
Benzoessäure 30.
Berberin 35, 49.
Bernsteinöl 32.
Bestimmung der freien Säure 15.
Bittermandelöl, künstliches 31.
Bitterstoffe 52.
Blausäure 24.
Blei 67, 68, 71.
— quantitativer Nachweis 69.
Brenzcatechin 34.
Brom 30.
Brucin 34, 43, 49, 50.
Butylalkohol 18.

C

Chelidonin 34.
Chinamin 34.
Chinidin 50.
Chinin 34, 49, 50.
Chinolin 34.
Chlor 30.
Chloralhydrat 30.
Chloroform 30.
Cholin 35.
Chrom 70.
Chrysaminsäure 34.
Cinchonamin 34, 49.
Cinchonidin 34, 35, 49.
Cinchonin 34, 35, 49.
Cinchotenidin 34.
Cinchotenin 34.

D

Daturin 43, 50.
Delphinin 34, 43, 49.

Delphinoidin 34.
Destillation, durch Destillation nachweisbare Gifte 17.
Diäthylamin 34.
Dialysierbare Gifte 15.
Diamylamin 34.
Digitalein 34.
Digitalin 34, 43, 52.
Dimethylamin 34.

E

Eisen 69.
Elaterin 34.
Emetin 34, 43, 49, 50.
Entgiftung durch Oxydation 9, 10, 11.
— durch Paarung 10.
— durch Neutralisation 10.
— durch Reduktion 10.
Entnahme der Organe für die chemische Untersuchung 13.
Ephedrin 34.
Ergotinin 50.
Eseridin 34.
Eserin 49.
Essigsäure 31.
Ester der Benzoessäure 34.
— der Salizylsäure 34.
— der Zimtsäure 34.

F

Fäulnisalkaloide 11.
Ferricyankalium 25.
Ferrocyanalkalium 25.

G

Gallanol 35.
Geissospermumalkaloide 34.

Gelseminin 34.
Gelseminsäure 34.
Glykoside 52.
Gratiolin 34.
Guajakol 34.

H

Helleborein 34.
Helleborin 34.
Homatropin 50.
Hydrastin 34.
Hydrastinin 34.
Hydrochinin 34.
Hydrochinon 34.
Hyoscyamin 34, 43, 49, 50.
Hypoquebrachin 34.

J

Jaborin 34.
Jervin 34.
Jodoform 31.

K

Kadmium 70.
Kairin 34.
Kalilauge 17.
Kampfer 31.
Kantharidin 34, 52, 71.
Kapsizin 34.
Karbolsäure 31.
Kardol 34.
Karyophyllin 34.
Kaskarillin 34.
Knoblauchöl 32.
Kodein 34, 43, 49, 50.
Koffein 34.
Kokain 34, 49, 51.
Kolchizin 43, 49, 51.
Kolozynthein 34.
Kolozynthin 34.
Konchinin 34.
Koniin 18, 34, 43, 49, 51.
Konthadrin 34.
Konvallamarin 34, 35.
Kresol 34.
Kryptopin 34.
Kubebin 34.
Kupfer 67, 69.
Kurarin 34, 51.

L

Leichenalkaloide 11.
Lobelin 34.
Lycaconitin 34.
Lycoctonum 34.
Lysol 31.

M

Malakin 34.
Metallgifte 53.
Methylamin 34.
Methylalkohol 29.
Methylstrychnin 34.
Mineralsäuren 15.
Mirbanöl 18, 31.
Morphin 34, 35, 43, 49, 51.
Mutterkorn 50.
Myoktonin 34.

N

Naphthol 34.
Narcein 34, 35, 49, 51.
Narkotin 34, 43, 49, 51.
Natronlauge 17.
Nelkenöl 32.
Nepalin 34.
Neurodin 34.
Nikotin 18, 34, 43.
Nitrobenzol 18, 31.
Nitroglyzerin 18, 32.

O

Öle, ätherische 32.
Oleum allii 32.
— aurantii florum 32.
— caryophyllorum 32.
— cepae 32.
— citri 32.
— juniperi 32.
— menthae piperitae 32.
— sabinae 32.
— sinapis 32.
— succini 32.
— terebinthinae 32.
— thymi 32.
Orthotoluidin 34.
Oxalsäure 32.
— quantitativer Nachweis 33.
Oxyacanthin 34.
Oxydimorphin 49.

P

Papaverin 34, 35, 43, 51.
Paratoluidin 34.
Pereirin 34.
Petroläther 33.
Pfefferminzöl 32.
Phenokoll 34.
Phenol 31.
Picolin 34.
Pikrinsäure 34.
Pilocarpidin 34.
Pilocarpin 34.
Piperidin 34.
Piperin 34.
Pomeranzenblütenöl 32.

Propylamin 34.
Pseudephedrin 34.
Ptomaine 11.
Pyridin 34.

Q

Quebrachamin 34.
Quebrachin 34.
Quebrachoalkaloide 34.
Quecksilber 67.
— quantitativer Nachweis 68.

R

Resorcin 34.
Resorpton 7.

S

Sabadillin 34.
Sadebaumöl 32.
Salicin 35.
Salicylsäure 33, 34.
Salophen 34.
Salpetersäure 16.
Salzsäure 17, 33.
Santonin 34, 49.
Saponin 34, 52.
Schicksal der Gifte im Organismus 9.
Schwefelkohlenstoff 33.
Schwefelsäure 17.
Schwefelwasserstoff 33.
Sclererythrin 50.
Scopolamin 51.
Secale cornutum 50.
Senegin 35, 52.
Senföl 32.
Silber 71.
Solanidin 34.
Solanin 35.
Spaltung und Entgiftung 10.
Spartein 34, 51.
Strophantin 49, 52.
Strychnin 12, 34, 43, 49, 51.
Sulfonal 52.
Syringin 34.

T

Taxin 34.
Terpentinöl 32.
Thallin 34.
Thebain 34, 43, 49, 51.
Theobromin 34.
Thermodin 34.
Thymianöl 32.
Thymol 33.
Triäthylamin 34.
Trimethylamin 34.
Trional 52.

U

Unterchlorige Säure 17.
 Unterphosphorige Säure 17.
 Untersuchung der Knochen 13.
 — der Pflanzenalkaloide nach
 Dragendorff 34.
 — — — nach Hilger 35.
 — — — nach Ipsen 36.
 — — — nach Kippenberger
 35.
 — — — nach Stas-Otto 34.
 Urethan 35.

V

Veratrin 34, 43, 49, 51.
 Veronal 52.
 Verteilung der Gifte im Orga-
 nismus 7.

W

Wachholderbeeröl 32.
 Wismut 70.

Z

Zerstörung der organischen
 Substanzen (Fresenius- v.
 Babo 53.
 Zink 70.
 Zinn 65.
 Zitronenöl 32.
 Zwiebelöl 32.
 Zytisin 35.

Soeben erschien:

Gerichtsärztliche und polizeiärztliche Technik.

Ein Handbuch für
Studierende, Ärzte, Medizinalbeamte
und Juristen.

Bearbeitet von

Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **Beumer**-Greifswald, Prosektor Dr. **A. Bohne**-Hamburg, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **K. Bürkner**-Göttingen †, Privatdozent Dr. **F. Flury**-Würzburg, Privatdozent Dr. **P. Fraenckel**-Berlin, Kreisassistentenarzt Dr. **R. Gerlach**-Göttingen, Prof. Dr. **Hildebrand**-Marburg, Prof. Dr. **C. Ipsen**-Innsbruck, Gefängnisarzt Dr. **Fr. Leppmann**-Berlin, Prof. Dr. **Th. Lochte**-Göttingen, Med.-Rat Prof. Dr. **Puppe**-Königsberg, Gerichtsarzt Physikus Dr. **K. Reuter**-Hamburg, Kreisarzt Dr. **Revenstorff**-Rummelsburg, Prof. Dr. **M. Richter**-München, Prof. Dr. **F. Schieck**-Königsberg, Prof. Dr. **M. Stumpf**-München, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **E. Ungar**-Bonn, Prof. Dr. **E. Ziemke**-Kiel, Privatdozent Dr. **B. Zoeppritz**-Göttingen.

Herausgegeben von

Professor Dr. **Th. Lochte**, Göttingen.

Mit 193 Abbildungen im Text und 1 Spektraltafel.

Preis geheftet Mk. 27.-, gebunden Mk. 28.60.

Aus dem Vorwort.

Das vorliegende Werk will zeigen, was in den gerichtlich-medizinischen Instituten gearbeitet wird und in Zukunft gearbeitet werden muß. Es will gleichzeitig dem Lehrer und dem Lernenden ein Nachschlagewerk sein bei Erteilung des gerichtlich-medizinischen Praktikums, wie es die kreisärztliche Prüfungs-Ordnung verlangt.

An dieser praktischen Arbeit hat nicht nur der Arzt, sondern in derselben Weise auch der Jurist ein Interesse. Der Richter will wissen, wie diejenigen Resultate, die der Gerichtsarzt in seinem Gutachten vorträgt, gewonnen werden. Er will insbesondere wissen, welcher Grad von Sicherheit der Beweisführung innewohnt. Der Herausgeber erkennt gern an, daß der Gedanke, das vorliegende Werk zu schaffen, gerade durch das rege Interesse seiner juristischen Hörer geweckt wurde.

Es ergab sich aus diesem Gesichtspunkte die Notwendigkeit, die behandelten Fragen möglichst klar und einfach vorzutragen und sie, um das Gesagte anschaulich zu gestalten, durch Abbildungen zu erläutern.

Der Plan des Werkes wurde 1911 auf der Naturforscherversammlung in Karlsruhe den Herrn Kollegen vorgelegt, er fand vielseitige Zustimmung, so daß alsbald an die Verwirklichung gegangen werden konnte.

Die Institute, in denen gearbeitet werden kann, sind jetzt vorhanden; das vorliegende Werk zeigt, wie mannigfach die Aufgaben sind, die an den Gerichtsarzt herantreten; möchten nun auch die staatlichen Mittel nicht fehlen, auf dem eingeschlagenen Wege weiter zu gehen und die Institute so auszugestalten, daß sie in der Lage sind, allen an sie herantretenden Aufgaben gerecht zu werden. Der Direktor des Instituts allein ist außerstande, alle diese Aufgaben zu bewältigen; die notwendige Assistenz auf dem Gebiete der Bakteriologie und Serologie, wie auf dem der Chemie ist ein unerläßliches Erfordernis.

Insbesondere auch in der Chemie: denn die Str.-Proz.-Ordnung schreibt vor: „Der Richter kann in (Vergiftungsfällen) anordnen, daß die Untersuchung unter Mitwirkung oder Leitung eines Arztes stattzufinden habe.“ (§ 91 der Str.-P.-O.) Daraus geht hervor, daß der Gerichtsarzt sich von der chemischen Expertise nicht völlig fernhalten darf.

Auch die Schwesterdisziplinen, die Pharmakologie und Hygiene, kommen nicht ohne die Hilfe der Chemie aus. Den Nutzen der Chemie für die medizinische Wissenschaft hier darzulegen, dürfte sich erübrigen.

Wenn das Buch den Beifall der Herrn Kollegen finden sollte, so ist dies vor allem dem außerordentlichen Fleiße der Herrn Mitarbeiter zu verdanken. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen; überall bin ich in meinen Plänen und Wünschen bereitwilligst gefördert worden.

Auszug aus dem Inhaltsverzeichnis.

I. Allgemeiner Teil.

- 1. Die Photographie im Dienste der gerichtlichen Medizin.** Von Dr. **Karl Reuter**, Physikus und Gerichtsarzt in Hamburg. Mit 20 Abbildungen im Text.
- 2. Das Röntgenverfahren in der gerichtlichen Medizin.** Von Prof. Dr. **Hildebrand-Marburg**. Mit 8 Abbildungen im Text.
- 3. Die Identifikationsmethoden.** Von Prof. Dr. **Th. Lochte-Göttingen**. Mit 6 Abbildungen im Text.

II. Spezieller Teil.

A. Die Untersuchung simulationsverdächtiger Personen.

- 4. Die Technik der Untersuchung simulationsverdächtiger Augenkranker.** Von Prof. Dr. **F. Schieck-Königsberg** i. Pr. Mit 5 Abbildungen im Text.

5. **Die Technik des Nachweises simulierter Taubheit und Schwerhörigkeit.** Von Prof. Dr. K. Bürkner-Göttingen.
6. **Technik der Untersuchung auf Simulation von Krankheiten im allgemeinen und bei Verletzungen.** Von Dr. Friedrich Leppmann-Berlin.

B. Die Untersuchung verschiedener Asservate.

7. **Die Untersuchung von Blutspuren.** Von Prof. Dr. Ernst Ziemke-Kiel. Mit 14 Abbildungen im Text und 1 Spektraltafel.
8.

}	Die Untersuchung von Haaren. Von Prof. Dr. Hildebrand-Marburg. Mit 20 Abbildungen im Text.
	Die Untersuchung von Federn. Von Prof. Dr. Lochte-Göttingen. Mit 8 Abbildungen im Text.
9. **Die Untersuchung von Sperma-, Mekonium-, Gras-, Vernix caseosa-, Milch-, Eiter-, Kot- und Harnflecken.** Von Privatdozent Dr. P. Fraenckel-Berlin. Mit 1 Abbildung im Text.
10. **Die Bakteriologie im Dienste der gerichtlichen Medizin.** Von Prosektor Dr. A. Bohne-Hamburg. Mit 6 Abbildungen im Text.
11. **Die Unterscheidung von Menschen- und Tierknochen in forensischer Beziehung.** Von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Beumer-Greifswald.

C. Die Untersuchungen bei Ermittlung von Körperverletzungen und bei Feststellung des natürlichen und des gewaltsamen Todes.

12. **Die Untersuchung bei plötzlichen Todesfällen.** Von Prof. Dr. M. Richter-München.
13. **Die Untersuchung von Leichen erstickter Personen.** Von Geh. Med. Rat Prof. Dr. Beumer-Greifswald. Mit 12 Abbildungen im Text.
14. **Die Untersuchung der Leichen Ertrunkener.** Von Kreisarzt Dr. Revenstorf-Rummelsburg in Pommern.
15. **Schußverletzungen.** Von Med.-Rat Prof. Dr. Puppe-Königsberg. Mit 13 Abbildungen im Text.
16. **Über die Folgen der Einwirkung stumpfer Gewalt.** Von Physikus Dr. Karl Reuter-Hamburg. Mit 13 Abbildungen im Text.

17. **Über den Tod durch Verbrennen, Erfrieren, Verhungern und über die Wirkung der elektrischen Energie.** Von Kreisassistentenarzt Dr. R. Gerlach-Göttingen. Mit 2 Abbildungen im Text.
18. **Die Unterscheidung postmortaler, agonaler und vitaler Verletzungen.** Von Kreisassistentenarzt Dr. R. Gerlach-Göttingen. Mit 3 Abbildungen im Text.

D. Die Untersuchung von Sexualdelikten und zweifelhaften geschlechtlichen Zuständen einschließlich des Kindesmordes.

19. **Die Untersuchung von Sittlichkeitsverbrechen.** Von Privatdozent Dr. Paul Fraenckel-Berlin. Mit 8 Abbildungen im Text.
20. **Die Untersuchung von Hermaphroditen (Zwittern).** Von Privatdozent Dr. Paul Fraenckel-Berlin. Mit 4 Abbildungen im Text.
21. **Die Fortpflanzungsfähigkeit, Schwangerschaft und Geburt in gerichtlich-medizinischer Beziehung.** Von Privatdozent Dr. Bernhard Zoeppritz-Göttingen. Mit 5 Abbildungen im Text.
22. **Über Fruchtabtreibung.** Von Prof. Dr. Stumpf-München. Mit 2 Abbildungen im Text.
23. **Der Nachweis des Kindesmordes.** Von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E. Ungar-Bonn. Mit 5 Abbildungen im Text.

E. Die Untersuchungen von Vergiftungen.

24. **Die anatomischen Veränderungen bei Vergiftungen, der botanische und biologische Giftnachweis.** Von Privatdozent Dr. med. et phil. Ferdinand Flury-Würzburg. Mit 17 Abbildungen im Text.
25. **Der chemische Giftnachweis.** Von Prof. Dr. C. Ipsen-Innsbruck. Mit 22 Abbildungen im Text.
26. **Die ärztlichen Kunstfehler und ihre Beurteilung in strafrechtlicher und zivilrechtlicher Beziehung.** Von Prof. Dr. Th. Lochte-Göttingen.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Spezielle Diagnostik und Therapie

in kurzer Darstellung mit Berücksichtigung aller
Zweige der praktischen Medizin.

Bearbeitet von zahlreichen Fachgenossen

und

herausgegeben von

Oberstabsarzt z. D. Dr. **Walter Guttman**

a. d. Kaiser-Wilhelm-Akademie in Berlin.

————— Preis geb. Mk. 10.65. —————

Ein kurzes, handliches Büchlein, das in alphabetisch angeordneten Schlagworten das Wichtigste aus dem Gebiete der praktischen Gesamtmedizin anführt. Es ist erstaunlich, wie vollständig — eine Reihe von Stichproben haben dies gezeigt — das Wissenswerte in konzentriertester Form geboten wird.

Als Nachschlagewerk, zur raschen Orientierung verwendet, wird es diesen Zweck vollständig erfüllen und bietet demjenigen, dem eine grössere Bibliothek nicht zur Verfügung steht, über die wichtigsten medizinischen Fragen Aufschluss. In diesem Sinne kann es bestens empfohlen werden.

Prager med. Wochenschrift.

Unter Mitarbeit einer Anzahl von Spezialfachmännern bewältigt dieses Buch auf 624 Seiten das gesamte Gebiet der speziellen Pathologie in Form ganz kurzer lexikographisch geordneter Notizen. Stichproben lassen erkennen, dass in der Tat der praktische Arzt sich über jedwede Krankheit schnell unterrichten kann. Ein Anhang bringt die üblichsten Rezepturen, Maximaldosen- und Nährwertabelle und dergleichen mehr.

Berliner klinische Wochenschrift.

Das vorliegende Buch ermöglicht auf allen Gebieten der praktischen Medizin eine schnelle Orientierung über diagnostische und therapeutische Fragen und ersetzt so die einzelne Zweige der Medizin behandelnden Compendien. Die grosse Ausdehnung des behandelten Stoffes machte prägnante Kürze in der Darstellung erforderlich. Dieses Postulat ist von den Autoren und dem Herausgeber in durchaus befriedigender Weise erfüllt worden. Dem Praktiker ist die Anschaffung des Buches sehr zu empfehlen. Er wird besonders aus den therapeutischen Massnahmen wertvolle Angaben für seine Tätigkeit finden, da nur solche Heilverfahren erwähnt sind, die auf Grund eigener Erfahrungen der Verfasser empfehlenswert erscheinen. Im Rezeptanhang sind bewährte Rezepte, nach ihren Wirkungen geordnet, zusammengestellt, die bei verschiedenen Krankheiten zur Anwendung kommen. *Medico.*

Das Buch gibt die gesamte praktische Medizin im Repetitorienstil. Es zählt eine ganze Reihe angesehener Autoren zu seinen Mitarbeitern.

Deutsche Medizinische Wochenschrift.

Handbuch der Frauenheilkunde

für Ärzte und Studierende.

Bearbeitet von

Prof. Dr. Amann-München, Prof. Dr. Baisch-München, Prof. Dr. Beuttner-Genf, Prof. Dr. v. Franqué-Bonn, Prof. Dr. Füh-Köln, Prof. Dr. Halban-Wien, Priv.-Doz. Dr. Jaschke-Giessen, Prof. Dr. Jung-Göttingen, Prof. Dr. Knauer-Graz, Geh. Hofrat Prof. Dr. Menge-Heidelberg, Prof. Dr. Opitz-Giessen, Prof. Dr. Pankow-Düsseldorf, Prof. Dr. Schröder-Dortmund, Prof. Dr. Sellheim-Tübingen, Prof. Dr. Tandler-Wien, Prof. Dr. Walthard-Frankfurt a. M.

Herausgegeben von

C. Menge, Heidelberg und **E. Opitz**, Giessen.

Mit 374 zum Teil farbigen Abbildungen im Text. Preis geb. Mk. 16.—.

Aus Besprechungen:

Die Verff. haben die Absicht gehabt, ein Buch für den praktischen Arzt zu schreiben, dessen Bedürfnissen weder die zu kurzen Studentenlehrbücher, noch die zu ausführlichen Handbücher voll gerecht werden. Diese Absicht haben sie in eigen- und neuartiger Weise mit einer Reihe von anerkannt tüchtigen Mitarbeitern erfolgreich durchgeführt. . . Das Neuartige des Buches sehe ich vor allem darin, dass der allgemeinen Gynäkologie ein sehr breiter Raum gelassen ist. Der Wunsch, den Zusammenhang der Gynäkologie mit der Allgemeinmedizin gerade den Studierenden und Ärzten immer wieder ad oculos zu demonstrieren, ist absolut berechtigt und wurde immer laut verkündet. Man merkte aber bei den bisherigen Lehrbüchern selten, dass sie das Allgemein-Medizinische der Frauenheilkunde wirklich betonten, geschweige denn in den Vordergrund rückten. . . . In Summa muss das Werk als ein wohlgelungener Versuch bezeichnet werden, ein verbessertes im besten Sinne modernes Lehrmittel zu schaffen, das naturgemäss bei den sicher zu erwartenden Neuauflagen noch mehr abgerundet werden kann und wird. . . .

Zentralblatt für Gynäkologie.

In dem Handbuch *Menge-Opitz* tritt Jungdeutschland auf den Plan. Sie führen eine lange Reihe von schon so vielfach mit hervorragenden Arbeiten glänzend legitimierten Genossen ihrer Arbeit vor, dass man mit gespannter Erwartung ihren stattlichen Band in die Hand nimmt.

Das Handbuch ist den Ärzten und Studierenden gewidmet, es will den Zusammenhang der Gynäkologie mit der allgemeinen ärztlichen Kunst wahren; es verzichtet auf die nähere Darstellung eingreifender Operationsmethoden — diese kommen nur in ihrer Indikation und in ihren Erfolgen zur Erörterung. Ausführliche Literaturangaben fallen weg. Ein besonderes Gewicht ist auf die Vorführung der Untersuchungsmethoden gelegt, auf die Betonung der innigen und vielfachen Beziehungen zwischen dem Gesamthaushalt des Körpers und den weiblichen Geschlechtsorganen, auf das Heilverfahren des Praktikers.

. Unsere Literatur ist um ein modernes und sehr verdienstvolles Werk bereichert worden. Vielleicht finden diese Bemerkungen wohlwollende Aufnahme bei den Herren Autoren und tragen dazu bei, das Interesse an ihrem Werk in weite Kreise zu tragen!

Monatsschrift f. Geburtshilfe und Gynäkologie.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Franz von Winckel

Geheimer Medizinalrat, Professor und Direktor der Kgl. Universitäts-Frauenklinik in München.

Achtzehn Vorträge aus seinem Nachlasse.

Herausgegeben von

Dr. M. Stumpf,

Honorarprofessor an der Kgl. Universität und Professor an der Kgl. Hebammenschule in München.

Mit einem Porträt.

==== Preis Mk. 7.—, gebunden Mk. 8.—. ====

Inhalt:

- I. Landschaftsbilder aus dem Kaukasus.
- II. Menschen und Menschliches aus dem Kaukasus.
- III. Über die Bedeutung des indischen Hanfs im Menschen- und Völkerleben.
- IV. J. Cornarius und J. Billings.
 - V. Über das Versehen der Schwangeren.
 - VI. Über Mehrlingsschwangerschaft.
- VII. Über den Einfluss der Hoden und Ovarien auf die Entstehung des Geschlechtes.
- VIII. Die Frau als Arzt.
 - IX. Pirogow.
 - X. Die weiblichen Sexualorgane und der übrige Körper.
 - XI. Blick auf die Lebensschicksale berühmter Ärzte.
 - XII. Ephraim Mac Dowell.
- XIII. Die Kamerunküste und das Weib am Kongo.
- XIV. Uraltes und modernes bürgerliches Recht in bezug auf die Frau.
- XV. Mann und Frau einst und jetzt.
- XVI. Über die Ursachen des Krebses.
- XVII. Die Entwicklung der Heilkunde, speziell der Gynäkologie, auf amerikanischem Boden.
- XVIII. Oliver Wendell Holmes.

In C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden ist in elfter Auflage vollständig erschienen und durch jede Buchhandlung, auch gegen bequeme Ratenzahlungen, zu beziehen:

Neubauer-Huppert
Analyse des Harns.

Zum Gebrauch für
Mediziner, Chemiker und Pharmazeuten.

Bearbeitet von

A. Ellinger = Königsberg, H. Eppinger = Wien, † F. Falk = Wien,
Dr. L. J. Henderson = Boston, F. N. Schultz = Jena, K. Spiro = Strass-
burg und W. Wiechowski = Prag.

==== **Zwei Bände. Über 1600 Seiten.** =====

Elfte vollständig umgearbeitete Auflage.

Mit Textabbildungen, 6 lithographierten Tafeln und einer Logarithmentafel.

Preis geheftet Mk. 42.—, in Halbfranz geb. Mk. 47.—.

Aus den bis jetzt vorliegenden Besprechungen:

Nach 13 Jahren ist das alte Buch von Neubauer und Huppert, das zwei Generationen unentbehrlich gewesen ist, in neuem Gewand erschienen, herausgegeben von Schülern Hofmeisters, dem das Buch gewidmet ist. . . . Einheitliches Gepräge und objektive Darstellung sind dem alten Werk erhalten geblieben. Somit wird es auch einer dritten Generation, deren Ansprüche so viel höher geworden sind, das leisten was der „Neubauer-Huppert“, die alte „Harnbibel“, den früheren gegeben hat.

Berliner klinische Wochenschrift.

Der alte, vielerprobte und vielbenutzte „Neubauer-Huppert“ in neuem Gewande! Der Inhalt des Buches ist zu reichhaltig, um auf Einzelheiten einzugehen, lässt aber nirgends Vollständigkeit und Übersichtlichkeit vermissen. Die Autoren dürfen ihr Werk der Öffentlichkeit übergeben in dem Bewusstsein, einem dringenden Bedürfnis entsprochen und Mustergültiges geleistet zu haben.

Zentralbl. f. innere Medizin.

. . . . Aus der Menge der Eintagserscheinungen in der medizinischen Fachliteratur hebt sich die Neubearbeitung des Huppert als ein Standardwerk von bleibendem Werte ab.

Münchener medizinische Wochenschrift.

. . . . So wird auch die Neuauflage allen Mediziner, Chemikern und Pharmazeuten, die ernstes Interesse an der Harnanalyse nehmen, ein unentbehrlicher Ratgeber sein, und in keinem Laboratorium, wo Harnanalyse getrieben wird, fehlen.

Lassar-Cohn in „Chemiker Zeitung“.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Lehrbuch

der

Physiologischen Chemie.

Unter Mitwirkung von Professor **S. G. Hedin** in Upsala

herausgegeben von

Olof Hammarsten

ehem. Professor der medizinischen und physiologischen Chemie an der Universität Upsala.

Achte, völlig umgearbeitete Auflage.

Mit einer Spektraltafel.

Preis Mk. 24.—, gebunden Mk. 26.40.

Inhalt: I. Allgemeines und Physikalisch-chemisches. II. Die Proteine. III. Die Kohlehydrate. IV. Tierische Fette und Phosphatide. V. Das Blut. VI. Chylus, Lymphe, Transsudate und Exsudate. VII. Die Leber. VIII. Die Verdauung. IX. Gewebe der Binde substanzgruppe. X. Die Muskeln. XI. Gehirn und Nerven. XII. Die Fortpflanzungsorgane. XIII. Die Milch. XIV. Der Harn. XV. Die Haut und ihre Ausscheidungen. XVI. Atmung und Oxydation. XVII. Der Stoffwechsel bei verschiedener Nahrung und der Bedarf des Menschen an Nahrungstoffen. Tabelle I: Nahrungsmittel. Tabelle II: Malzgetränke. Tabelle III: Weine und andere alkoholische Getränke. Nachträge. Sachregister.

. . . Ganz neu hinzugekommen ist ein vorzügliches Kapitel, „Physikalische Chemie in der Biologie“ aus der gewandten Feder des aus seinen Arbeiten rühmlichst bekannten schwedischen Forschers **S. G. Hedin**, das, was Sachlichkeit und Klarheit in der Darstellung anbetrifft, in keiner Weise den anderen nachsteht. So wird dieses Buch auch in seiner neuen Gestalt von allen, die auf dem Gebiete der physiologischen Chemie eines zuverlässigen Ratgebers bedürfen, wieder mit Freuden begrüßt werden